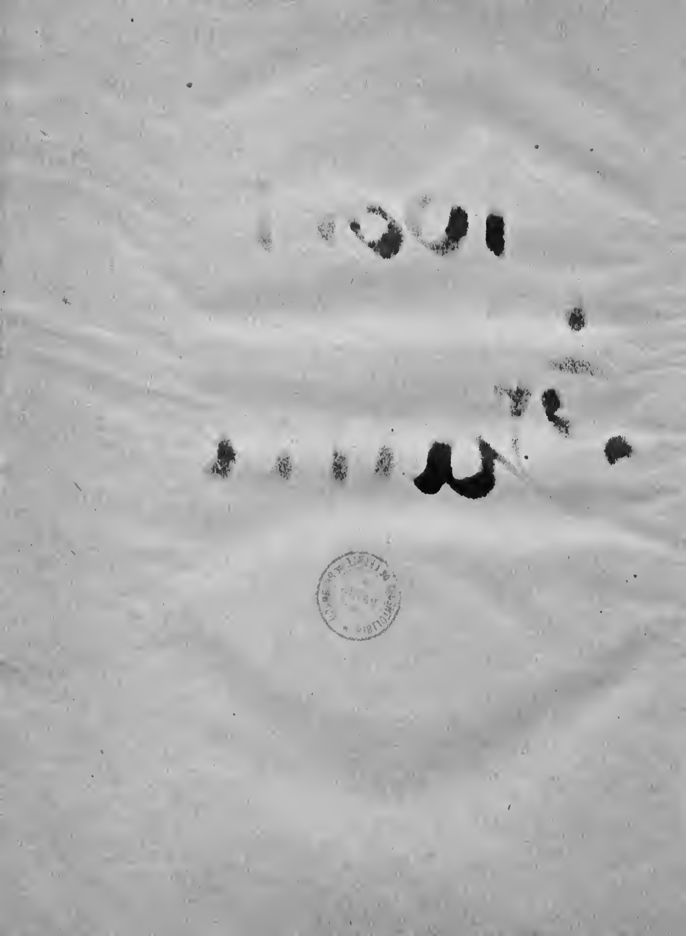
1841

Faure





Monsieur Chatain
Hippolyte Faure

MONOGRAPHIE
DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS

le 13 février 1841,

PAR PIERRE-HIPPOLYTE FAURE,

DE CHALONS-SUR-MARNE, (MARNE.)

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES, LAURÉAT DE L'ÉCOLE PRATIQUE, BACHELIER ÈS-SCIENCES.



PARIS,
POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

1841

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Orfila.
Duméril.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bouillon-Lagrange, Directeur.
Pelletier, Directeur adjoint.
Bussy, Trésorier.

PROFESSEURS.

MM.	Bussy	Chimie.
	Gaultier de Claubry	
	Lecanu	Pharmacie.
	Chevallier	
	Guibourt	Histoire Naturelle
	Guilbert	
	Guiart	Botanique.
	Clarion	
	Caventou	Toxicologie.
	Soubeiran	Physique.

Nota. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

A MA BONNE MÈRE.

HIPPOLYTE FAURE.

A Monsieur Bussy,

Administrateur-trésorier et professeur de chimie à l'École de Pharmacie, agrégé de la Faculté de Médecine, membre de l'Académie royale de Médecine et de la Société de Pharmacie de Paris, président de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques, chevalier de la Légion-d'Honneur, etc., etc.

Hommage de Respect et de Reconnaissance.

Hippolyte FAURE.



MONOGRAPHIE

DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

Nec perit in tanto quicquam (mihi credite) mundo,
Sed variat, faciemque novat.
(OVIDE. *Métamorphoses*. L. XV. F. IV.)

L'étude rétrospective de tous les corps de la chimie peut présenter des considérations du plus haut intérêt. Au milieu des recherches que nécessite un semblable travail, on ne peut s'empêcher de lire l'histoire toujours si attachante et quelquefois si dramatique de ces hommes qui tour à tour sont venus, par la puissance du génie, régner sur la science et lui dicter des lois. Souvent on croit les voir paraître d'abord comme un point à l'horizon, puis peu à peu grandir et s'élever jusqu'au sommet des cieux pour éclairer de leurs rayons le monde savant tout entier. Tels furent Roger Bacon, Raymond Lulle, Paracelse, Becher ; tel fut Stahl, établissant la brillante hypothèse du phlogistique qui devait pendant si longtemps expliquer tous les phénomènes de la chimie ; tel fut Schéele, modeste pharmacien, qui du fond de son officine, avec les appareils les plus simples, étonna tant de fois les savants par l'éclat et la profondeur de ses découvertes ; tel fut Lavoisier, le Newton des chimistes modernes, qui, détruisant à jamais toutes les anciennes théories, fit faire à la science une révolution si puissante qu'il sembla créer une chimie nouvelle, et que pourtant son immense génie ne put défendre contre le souffle des tempêtes politiques. C'est pour suivre l'exemple et marcher sur les traces de ces grands hommes que nous voyons les savants de notre époque faire reculer chaque jour par leurs travaux constants les bornes des connaissances chimiques.

En laissant de côté le point de vue purement historique, l'intérêt change sans diminuer ; soit que l'on cherche à établir quelles ont été sur la nature des corps les opinions des chimistes qui nous ont précédés, soit que l'on s'attache à découvrir leurs erreurs ou les causes de ces erreurs afin de les éviter, soit enfin que l'on examine quelles transformations successives les théories anciennes ont dû subir pour arriver au point où nous les voyons aujourd'hui, autant pour bien savoir ce qui a été fait que pour connaître ce qui reste à faire afin d'éclaircir ce qu'elles peuvent avoir d'obscur.

C'est sous l'impression de ces idées que nous avons commencé l'histoire monographique de l'acide acétique, sujet de thèse auquel nous allons essayer de donner tous les développements qu'il réclame.

Rechercher quelles ont été sur la formation et la composition de ce corps les opinions des chimistes anciens, et quelles sont celles des modernes, exposer ses propriétés physiques et chimiques et ses rapports avec la médecine légale, décrire les différents procédés d'extraction au moyen desquels on se procure l'acide acétique aussi bien dans l'industrie que dans le laboratoire du chimiste, montrer ses principales applications aux arts et surtout à la pharmacie : tel est le but de ce travail.

I.

§ 1er. — La connaissance de l'acide acétique ou plutôt du vinaigre remonte à la plus haute antiquité. Quelques écrivains anciens, Hippocrate, Galien, Dioscoride (1) en parlent dans leurs ouvrages; mais ils n'ont sur la formation et la nature de ce corps que des idées obscures et incertaines. Aristote appelle le vinaigre du vin putréfié; Pline ne le regarde que comme le résultat d'une altération du vin qu'il ne paraît pas distinguer de la mucidité (2). *Proprium autem inter liquores vino, mucescere aut in acetum verti.*

§ 2.—A travers les écrits souvent énigmatiques des alchimistes, il est difficile de voir quelles ont été leurs opinions sur cet acide : il est certain pourtant que dans leurs recherches du grand œuvre ils employaient le vinaigre pour attaquer les pierres et les métaux. On s'en convaincra facilement par la lecture d'une recette pour obtenir la pierre philosophale, attribuée à Raymond Lulle et reproduite par Riplée, que nous extrayons textuellement des leçons sur la philosophie chimique de M. Dumas.

« Pour faire l'*elixir des sages*, il faut prendre, mon fils, le *mercure* « *des philosophes*, et le calciner jusqu'à ce qu'il soit transformé en *lion* « *vert;* et après qu'il aura subi cette transformation, tu le calcineras « davantage, et il se changera en *lion rouge*. Fais digérer au bain de « sable ce *lion rouge* avec *l'esprit aigre des raisins*, évapore ce produit, « et le mercure se prendra en une espèce de gomme qui se coupe au « couteau ; mets cette matière gommeuse dans une cucurbite lutée, « et dirige sa distillation avec lenteur. Récolte séparément les liqueurs « qui te paraîtront de diverse nature. Tu obtiendras un phlegme insi- « pide, puis de l'esprit et des gouttes rouges. Les ombres cymmériennes « couvriront la cucurbite de leur voile sombre, et tu trouveras dans « son intérieur un véritable dragon, car il mange sa queue. Prends

(1) Livre V, chap. XI; livre XV, chap. XII.

(2) Livre XIV, § 26.

» ce dragon noir, broie-le sur une pierre, et touche-le avec un char-
» bon rouge : il s'enflammera, et prenant bientôt une couleur ci-
» trine glorieuse, il reproduira le *lion vert*. Fais qu'il avale sa queue,
» et distille de nouveau le produit. Enfin, mon fils, rectifie soigneu-
» sement, et tu verras paraître *l'eau ardente* et le *sang humain*. »

Dans cette opération, décrite en termes bizarres et mystérieux, on reconnaîtra tout de suite la calcination du plomb, le traitement de l'oxide qui en résulte par le vinaigre, et la distillation deux fois répétée de l'acétate de plomb. Le point important pour l'alchimiste c'est la production de ces gouttes rouges de *sang humain*, espèce d'huile pyrogénée qui se forme presque toujours dans cette distillation, et qui possède la propriété de réduire l'or de ses dissolutions et de le précipiter à l'état métallique. Mais ce que nous remarquons c'est l'emploi du vinaigre dans ces opérations, et surtout l'observation faite déjà à cette époque de la formation de l'*eau ardente*, corps que nous retrouverons plus loin, et auquel, dans ces dernières années, on a donné le nom d'acétone.

§ 3.—Dans l'examen qui va suivre des opinions des chimistes anciens sur l'acide acétique, nous serons souvent forcés, pour être clairs, d'exposer leurs théories générales sur la constitution des corps et leurs idées sur la fermentation; ce n'est pourtant qu'avec une extrême réserve que nous voudrions aborder ces matières, désirant nous écarter le moins possible du cadre que nous nous sommes tracé.

Pendant longtemps l'expression et l'idée de fermentation n'avaient été attribuées qu'aux phénomènes qui se manifestent dans certains liquides et dans la pâte mélangée d'une petite quantité de levain. Vanhelmont, donnant à cette expression la plus grande extension, non seulement voulut voir une fermentation dans les changements qu'éprouvent les liqueurs animales et les sucs végétaux lorsque ces changements sont accompagnés de bouillonnement et d'un certain développement de chaleur, mais encore il l'appliqua à presque toutes les réactions chimiques. Ainsi un grand nombre d'altérations, l'effervescence spontanée des pyrites exposées à l'air, le mélange de deux dissolutions pouvant produire un dégagement de gaz, l'action d'un acide sur un métal ou sur un alcali, les décompositions végétales ou animales sont pour lui tout autant de fermentations. Cherchant à expliquer par des faits purement physiques les phénomènes physiologiques, c'est encore à la fermentation qu'il rapporte la plupart des fonctions animales : il lui attribue la cause de presque toutes les maladies, et va jusqu'à dire qu'elle peut donner naissance à certains animaux.

Avant lui Paracelse avait admis comme éléments de tous les mixtes le sel, le soufre, le mercure, déjà signalés par Basile Valentin,

et qu'il regardait comme le corps, l'âme et l'esprit de la nature. Willis appelle actifs ces trois éléments, et leur ajoute le flegme et la terre, qu'il nomme éléments passifs. Tous les corpsqui frappent nos sens sont le résultat de la combinaison de ces principes effectuée au moyen d'un dissolvant universel, être de raison appelé *alkaest*, sur la nature duquel on est loin d'être d'accord, car il n'est même pas certain qu'on ait pu le produire.

Adoptant les idées de Paracelse et les appliquant à son système des fermentations, Vanhelmont considère l'eau comme l'instrument universel de toutes les combinaisons, la terre en est la base et le feu la cause efficiente. Cette doctrine semble se rapprocher de celle du philosophe Thalès de Milet, qui voyait dans le principe humide l'origine et la fin de tout ce qui existe; car, d'après Vanhelmont, à l'aide de cet agent universel, de cet alkaest dont nous avons parlé, l'eau peut dissoudre les autres principes, et, par une suite de transformations diverses, revenir à son état primitif. (1)

En réunissant en une seule les deux idées de la fermentation et de la dissolution, Vanhelmont pensait que la fermentation proprement dite était due à la présence d'un ferment interne pouvant agir sur une matière fermentescible en la dissolvant et lui imprimant des propriétés nouvelles pour lui faire subir une série d'altérations différentes jusqu'à ce qu'elle fût assez divisée pour être réduite en eau, qu'il croit être le principal élément des plantes. C'est ainsi qu'une matière sucrée devient successivement spiritueuse et acide, puis, soumise à une dernière transformation, se trouve réduite à son premier état d'eau élémentaire. D'ailleurs Paracelse, cherchant à démontrer l'existence de sa panacée universelle, ne pouvait mieux prouver la vertu et la force des teintures transmutatives que par leur comparaison avec la sphère d'activité d'un ferment *vinaigrifique*. Ce ferment c'est l'alkaest; la cause efficiente c'est le feu qui le met en mouvement : c'est à leur action cachée que Vanhelmont rapporte toutes les fermentations et surtout la production fréquente du vinaigre; car, dit-il, si l'on emplit d'eau pure et que l'on expose pendant quelque temps à une douce chaleur un tonneau de chêne qui soit sec et qui ait déjà contenu du vinaigre, par la simple action du feu et du ferment interne des mixtes, toute cette eau sera changée

---

(1) Corpora nimirum sive opaca, sive diaphana, solida, sive fluxilia homogenea, sive dissimilia. Puta lapides, sulphura, metalla, mel, ceram, olea, ossa, cerebrum, cartilaginem, lignum, corticem, frondes, tandem cuncta, atque singula, in aquam omninò insipidam totaliter reduci, adeòque solâ aquâ simplici constare et contenta esse.......... Quædam autem corpora in tria dividi recusant, in salem adjuncto liquore alkahest Paracelsi, tandem fatiscunt, et sal in aquam insipidam migrando destruitur. (Helmontii complexionum atque mistionum elementalium figmentum, § 3.)

en une liqueur acide qui donnera à la distillation un vinaigre également spiritueux au commencement et à la fin de l'opération.

Ainsi, pour Vanhelmont, le vinaigre est l'état dans lequel se trouvent, dans une des phases de leurs altérations, les liqueurs aqueuses végétales, et principalement le suc du raisin que Paracelse appelle aussi le suc du prince des végétaux, le sang de la terre. On attribue à Vanhelmont la première observation du dégagement de gaz qui se fait pendant la fermentation spiritueuse : il lui avait donné le nom de gaz silvestre.

La nature de l'alcaest, avons-nous dit, n'est pas établie d'une manière certaine; quelques chimistes le regardent comme un esprit universel résidant dans tous les mixtes, véritable panthéisme chimique, qui le fait présider à tous les changements qu'ils éprouvent; d'autres, guidés sans doute par l'idée de dissolution qu'ils attachent à ce corps, semblent lui donner les propriétés d'un acide universel dont tous les autres ne seraient que des modifications. Zwelfer trouve l'alkaest dans le produit de la distillation du verdet, et Isaac le hollandais dit, dans son Traité des sels des métaux, que l'esprit de vinaigre est le plus subtil de tous les esprits.

Ce sont sans doute ces idées qui faisaient penser à Glauber que le vinaigre n'était qu'une de ces modifications de l'acide universel, modification qu'il croyait imiter en mélangeant l'acide du vitriol avec du tartre et de l'eau. Glauber est peut-être le plus ancien chimiste qui ait publié pour la fabrication du vinaigre un procédé qui ne fut plus tard que légèrement modifié par Boerhaave. (1)

§ 4.—Un siècle environ après Paracelse paraissent, l'un après l'autre, en France, deux chimistes dont les opinions sur le sujet qui nous occupe semblent identiques en beaucoup de cas ; nous voulons parler de Nicolas Lefèvre et de Nicolas Lemery.

Le premier admet comme semence unique et primitive des choses un esprit universel, substance homogène, contenue à la fois dans le sec, le chaud et l'humide, c'est à dire le sel, le soufre et le mercure ; mais ces substances élémentaires ne sont, pour employer le langage de ce chimiste, que les *matrices* dans lesquelles l'esprit universel se corporifie, et qu'il abandonne après leur destruction. A voir le rôle que joue cet esprit, d'après les idées de Lefèvre, dans la formation du nitre, dans l'acte de la respiration et de la végétation, dans la combustion et même dans la fermentation, on croirait presque reconnaître l'action que nous attribuons dans tous ces cas à l'oxigène. Ainsi le vin n'est que le suc du fruit de la vigne exalté par une fermentation, résultat de la présence de cet esprit universel; mais si le

---

(1) Vera ac perfecta descriptio, quâ ratione ex vini fecibus bonum plurimumque tartarum sic extrahendum. Per Glauberum inventorem, 1655.

vin abonde en un sel vitriolique et acide, et s'il est privé de la plus pure partie de son soufre spirituel et igné, alors ce sel, qui est le tartre, prédomine, et, toujours sous l'influence de l'esprit universel, change toute la liqueur qui reste en vinaigre.

Lemery semble pourtant accorder moins de puissance à cet esprit qu'il considère comme un peu trop abstrait : il pense qu'on peut très bien expliquer sans lui les phénomènes de la chimie. Comme ses prédécesseurs, il admet trois principes ou éléments actifs : le mercure ou esprit des mixtes, le soufre ou huile des mixtes et le sel des mixtes ; il admet également deux éléments passifs : l'eau ou *phlegme* des mixtes et la terre ou *caput mortuum*. Pour lui, de même que pour Vanhelmont, l'effervescence, la dissolution des métaux, la fermentation proprement dite, ne sont qu'une seule et même opération. Souvent il voit dans l'action des corps les uns sur les autres une sorte de lutte dans laquelle il trouve l'explication des phénomènes qui se manifestent.

L'acidité d'une liqueur consiste, suivant lui, dans des particules pointues qui se reconnaissent à la saveur. L'alcali, au contraire, est une matière composée de parties raides et cassantes dont les pores sont figurés de façon que quand les pointes acides y sont entrées, elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement, et, selon que les parties qui composent cette matière sont plus ou moins solides, les acides, trouvant plus ou moins de résistance, font une plus vive ou une plus faible effervescence. Déjà un médecin de Paris, nommé André, avait émis les mêmes opinions. Homberg expliquait les effervescences des dissolutions en supposant que la matière de la lumière poussait les particules acides dans les pores de l'alcali.

Quant à la fermentation proprement dite, voici comment elle est expliquée par Lemery, que nous allons laisser parler lui-même. (1)

« La fermentation qui arrive à la paste, dit-il, au moust, et à « toutes les choses semblables, est différente de celle dont nous ve- « nons de parler, en ce qu'elle est plus lente : elle est excitée par le « sel acide naturel de ces substances, lequel, se dégageant et s'exal- « tant par son mouvement, raréfie et élève la partie grossière et « huileuse qui s'oppose à son passage, d'où vient qu'on voit sou- « lever la matière..... La raison pour laquelle l'acide ne fait point « fermenter les choses sulphureuses avec tant de bruit et tant de « promptitude qu'il fait fermenter les alcali, c'est que les huiles sont « composées de parties pliantes qui cèdent à la pointe de l'acide « comme un morceau de laine ou de coton céderoit à des aiguilles « qu'on pousseroit dedans. »

Veut-on connaître comment le moût se convertit en vin ?

---

(1) Traité de chimie, 1690.

« Pour expliquer cet effet, il faut sçavoir que le moust contient « beaucoup de sel essentiel : ce sel comme volatile faisant effort pour « se détacher des parties huileuses par lesquelles il était comme lié, « il les pénètre, il les divise et il les écarte jusqu'à ce que, par ses « pointes subtiles et tranchantes, il les ait raréfiées en esprit ; cet « effort cause l'ébullition qui arrive au vin et en même temps sa pu- « rification, car il en fait séparer et écarter les parties les plus gros- « sières en forme d'écume, dont une portion s'attache et se pétrifie « aux costez du tonneau, et l'autre se précipite au fond, c'est ce qu'on « appelle le tartre et la lie. »

Cependant il est nécessaire que les principes qui constituent le moût soient répartis dans une quantité de flegme ou d'eau assez notable pour donner aux sels la liberté de s'étendre et de raréfier l'huile. Si cette quantité d'eau est trop petite, la fermentation est imparfaite, le sel ne pouvant agir en liberté sur les parties sulfureuses qui le tiennent emprisonné; si elle est trop considérable, la fermentation n'a pas lieu parceque le flegme affaiblit la force du sel.

Voyons maintenant comment se fait la production du vinaigre, et quels sont les moyens de la favoriser.

« Les vins, comme toutes les autres liqueurs capables de fermenter, « deviennent aigres par la dissolution qui se fait de leur tartre dans « une seconde fermentation : cette dissolution se fait ordinairement « quand le vin commençant à vieillir, il s'est fait quelque dissipation « des esprits les plus subtils; car le tartre s'introduisant à leur place, « il fixe et il embarrasse le reste des esprits qui sont restez dans le « vin, en sorte qu'ils ne font plus aucune action. Cette fixation fait « que le vin aigrissant diminue fort peu en quantité, et il ne se « trouve que bien peu de tartre dans les barils où l'on fait le vi- « naigre. »

Ainsi, pour Lemery, la partie spiritueuse du vin est plutôt masquée que détruite dans le vinaigre; nous allons voir tout à l'heure comment cette opinion acquiert pour lui une véritable certitude.

« Afin que le vin aigrisse promptement, continue-t-il, il faut met- « tre le baril qui le contient dans un lieu chaud, et y mesler de la lie « de temps en temps; car ce tartre étant excité par la chaleur se dis- « soudra avec facilité........ L'air auquel on expose les vins, en lais- « sant le vaisseau débouché, lorsqu'on veut les faire aigrir, leur com- « munique un peu de son acidité en excitant et en raréfiant celuy du « tartre. »

Il ne sera pas sans intérêt d'examiner comment ce chimiste explique le cercle d'altérations qu'éprouve le suc de la vigne dans la maturation du raisin, dans la production du vin et du vinaigre, et dans leur destruction.

Si l'on goûte le fruit de la vigne longtemps avant sa maturation, sa

saveur, au lieu d'être acide, est plutôt âpre et styptique; c'est que les pointes du sel acide sont engagées et embarrassées dans quelque chose de terrestre qui les empêche d'agir. Quand le fruit passé à l'état de verjus a une saveur aigre et franche, alors l'acide a raréfié et attendri les fibres végétales, et les pointes ne sont plus engagées dans le terrestre; mais la maturation avance, la saveur acide diminue peu à peu, les parties sulfureuses se développent; bientôt elles entourent d'huile les pointes acides, le raisin est mûr, et l'acidité a complétement disparu pour faire place à la douce saveur du moût. Ce n'est pourtant qu'avec peine, et pour ainsi dire malgré lui, que l'acide sent ses pointes embarrassées et rendues impuissantes par les parties sulfureuses, aussi fait-il tous ses efforts pour s'en détacher. Aussitôt commence la fermentation vineuse qui raréfie l'huile et donne quelque liberté au sel acide, ce que l'on reconnaît à la saveur du vin; et maintenant si la chaleur ou quelqu'autre circonstance extérieure vient à exalter le sel acide, il faut une dernière fermentation qui, fixant et détruisant en quelque façon les parties huileuses, rend à ce sel acide toute sa puissance et toute sa liberté. Enfin cet acide lui-même, mu et continuellement agité par le soufre qu'il a divisé, finit par se détruire et se dissiper dans l'air.

Lefèvre et Lemery ont tous deux obtenu l'esprit acide de la distillation des cristaux de Vénus. Le premier surtout attache une très haute importance à cette opération, ce qui lui fait décrire avec beaucoup de soin et de détail la préparation et des cristaux de Vénus et de l'esprit acide. Quant à Lemery, il pense que le cuivre contenant beaucoup de soufre n'a pu briser toutes les pointes de l'acide; or le feu dégage toutes celles qui ne sont pas brisées, et souvent elles entraînent un peu de cuivre. Tous deux aussi ont distillé du sel de Saturne; mais Lemery remarque qu'en rectifiant le produit de cette distillation, de manière à n'en retirer que la moitié, on obtient une liqueur inflammable. Dans cette distillation, le feu brise une partie des pointes acides, mais il met en liberté l'esprit qui n'est pas acide. Cette liqueur inflammable n'est pour lui qu'une portion d'esprit de vin *charriée* avec les acides dans les pores du plomb; ce qui lui donne la certitude de l'opinion énoncée plus haut que les parties sulfureuses sont plutôt embarrassées que détruites dans la fermentation qui produit le vinaigre.

§ 5 —Pour suivre l'ordre des idées plutôt que celui des temps, nous devons maintenant remonter à Becher. Comme nous avons rapproché deux chimistes français, Nicolas Lefèvre et Nicolas Lemery, de même nous examinerons presqu'en même temps les opinions de deux chimistes allemands, Becher et Stahl, parceque les idées du second ne sont, dans beaucoup de cas, que le reflet de celles du premier, plus ou moins modifiées. Si nous écrivions l'histoire d'un des

corps de la chimie minérale, nous aurions à faire remarquer quelle influence ces deux savants ont exercée sur cette partie de la chimie, et comment leurs théories, bien qu'erronées, ont dû mettre leurs successeurs sur la voie des recherches qui ont amené l'établissement de la chimie pneumatique.

Becher paraît avoir des opinions nouvelles sur les principes constituants des corps que jusqu'ici nous avons vu admis par tous les chimistes ses prédécesseurs. Il n'en reconnaît que deux qui sont la base de toutes les combinaisons : ce sont l'eau et la terre. Mais celle-ci peut se présenter avec trois modifications différentes; de là trois sortes de terre : 1° la terre vitréfiable, élément salin qui, par son union avec l'eau, forme l'acide universel; 2° la terre inflammable, qui se trouve dans tous les corps combustibles, et où Stahl vit plus tard le phlogistique; 3° la terre mercurielle, dont les diverses transformations peuvent produire tous les métaux.

Cessant d'employer le mot de fermentation pour désigner les actions apparentes que les corps du règne minéral peuvent exercer les uns sur les autres, Becher l'applique seulement aux altérations que subissent les solutions des corps du règne végétal et du règne animal, et il lui consacre un chapitre spécial dans sa *Physique souterraine.* Il distingue trois espèces de fermentation; il appelle la première *incalescence* ou *intumescence* interne; la seconde est la fermentation proprement dite, la troisième, l'acescence ou l'acétification, est pour lui le dernier terme de ces sortes d'altérations. Il compare la fermentation à une combustion lente qui tend à raréfier et à écarter les particules salines et sulfureuses d'un corps d'une certaine densité pour y interposer des molécules d'air. Cette raréfaction est l'origine de toute espèce de fermentation, et le premier phénomène qu'elle y détermine c'est toujours une légère acescence. L'esprit ardent lui-même produit de l'exaltation et de la raréfaction des particules sulfureuses, possède une saveur un peu acide qu'il doit aux molécules de sel qui l'accompagnent en petite quantité; et, si l'on vient à lui enlever ces particules salines, il perd à l'instant toute espèce de saveur et d'acidité.

La tendance qu'ont certains vins à se changer en vinaigre vient de ce que les parties salines s'y trouvent en grande abondance et l'emportent sur les parties sulfureuses; car c'est un axiome de la fermentation générale, que plus les liquides contiennent de corps denses et de nature sulfureuse, plus ils sont disposés à la fermentation proprement dite; au contraire plus ces corps sont subtils et de nature saline et acide, plus ils tendent à l'acescence.

Il existe dans le vin, suivant Becher, trois substances différentes qu'on peut séparer : l'esprit ardent, le tartre et une troisième matière de nature extractive et savonneuse, formée par la combinaison des

principes sulfureux et terrestres effectuée à l'aide et au sein de l'eau ; elle semble tenir le milieu entre l'esprit ardent et le tartre, aussi ce chimiste la désigne-t-il par le nom de *substantia media.*

Dans l'acétification, les parties sulfureuses qui ont formé l'esprit ardent, raréfiées et fermentées, s'unissent avec les particules acides les plus subtiles, qu'elles raréfient aussi. A l'aide de la chaleur, les autres particules salines plus grossières sont raréfiées à leur tour, et c'est ainsi que se produit le vinaigre. Mais ces particules salines ne sont ni aussi subtiles ni aussi légères que celles qu'avait produites la première raréfaction ; elles accompagnent les parties sulfureuses qu'elles égalent, ou plutôt qu'elles surpassent en quantité. Toutefois ces particules sulfureuses n'ont pas besoin d'être éliminées de la liqueur, puisque Becher a pu faire du vinaigre dans un vase hermétiquement fermé; elles n'ont pas même été détruites, elles ne sont, pour ainsi dire, que masquées dans cette production (1). Cette opinion est aussi confirmée pour ce chimiste par la distillation du sel ou sucre de Saturne. Dans la fermentation proprement dite, ce sont les particules sulfureuses qui se sont trouvées exaltées et raréfiées, les premières à cause de leur peu de densité ; il a donc fallu peu de chaleur pour la produire : il en faut davantage pour exalter et raréfier les particules salines et déterminer ainsi l'acétification. Nous avons vu que plus les liquides soumis à la fermentation contenaient de particules salines, plus ils étaient disposés à l'acescence : c'est ce qui arrive à la bière et aux liqueurs de nature analogue qui s'aigrissent facilement. Cependant si la combinaison qui unit ces particules salines est énergique, les liqueurs donnent un vinaigre stable et facile à conserver, dans le cas contraire, et après l'acétification, elles ne tardent pas à subir la putréfaction. C'est pourquoi Becher, et après lui Carthenser, pensaient que les vins les plus forts donnaient le meilleur vinaigre.

Mais cette substance moyenne dont nous avons parlé forme, par son union avec le sel acide, cette espèce de sédiment de consistance mucilagineuse auquel on donne le nom de *mère de vinaigre.* L'effet que cette matière peut produire dans l'acétification est indiqué par son nom. Elle ne manque pas d'importance, car elle va jusqu'à remplacer une sorte de pain aromatique alors employé pour commencer

---

(1) Aciditas autem vini oritur, cum partes sulphureæ rarefiunt, fermentant, et subtiliores salinas partes secum avehunt, miscent et rarefiunt ; cum deindè accedente ulteriori calore, reliquæ salinæ partes quoque rarefiunt, acetum producitur ; sed istæ salinæ partes non tam subtiles ac leves, ut illæ quæ in primâ rarefactione prodierunt : proindè sulphureas concomitantur, nec modo quantitate suâ æquant, sed et superant. Ita ut sulphureæ prorsùs sepeliantur ac lateant ; hinc acetum nominatur. (Becheri Physica subterranea. Sect. V, caput. II, § 130.)

la fermentation acide. En effet, si l'on met du vin dans un vase au fond duquel il se soit déjà déposé de cette matière, comme elle contient des particules salines en grande quantité, elle détermine l'acescence, et l'on ne tarde pas à trouver le vin entièrement converti en vinaigre. Becher, qui connaissait tout le pouvoir de cette substance, la considère comme la partie la plus noble et la plus puissante du vinaigre; il compare son action à celle d'un flambeau qui peut lui-même allumer d'autres flambeaux sans rien perdre de sa lumière, et voit dans cette comparaison une image de la communication de la fermentation d'un liquide à un autre. (1)

Stahl, qui paraît être le continuateur des idées de Becher sur la constitution générale des corps, leur a pourtant donné une grande extension par l'importance du rôle qu'il fait jouer au phlogistique dans la calcination et la réduction des métaux. Aussi n'est-il pas étonnant de voir Macquer, le zélé partisan de sa doctrine, l'appeler à chaque page le grand, l'illustre Stahl. Mais ce principe inflammable, dont l'action est si puissante dans la chimie minérale, est plutôt, dit Juncker, dans la fermentation une matière passive qu'une matière active; nous n'aurons donc pas à nous en occuper.

Voici comment Stahl définit la fermentation dans un traité spécial qu'il a publié sur cette matière, et qui porte le titre de *Zymotechnie fondamentale.*

La fermentation est un mouvement qui s'exerce à travers un liquide aqueux sur des molécules formées de sel, d'huile et de terre réunies par une combinaison assez faible, de manière à les briser, à les diviser et à séparer peu à peu leurs principes : ceux-ci, emportés par le mouvement, broyés par le choc continuel des molécules, acquièrent de plus en plus de ténuité, jusqu'à ce que se rapprochant, ils forment de nouveaux composés, dont les uns sont expulsés du liquide tandis que les autres y restent et peuvent en être séparés. (2)

Stahl nous semble être le premier qui ait indiqué trois espèces ou

---

(1) Talisque mater potior et nobilior aceti substantia est....... Excitantur namque vini salinæ, per similes matris aceti partes, quemadmodum lumen a lumine accenditur, quæ perpetua accensio quoque in fermentatione contingit. Nam unum vas fermentans alterum incendit, et hoc incensum rursùs aliud, et sic in infinitum, nullius interim virtute et potestate debilitatâ. (Becheri Physica subterranea. Sect. V, cap. II, § 141.)

(2) Fermentatio est numerosissimarum molecularum, ex sale, oleo et terra (non intimè quidem et firmissimè aliquatenùs tamen) connexarum, motus per fluidum aqueum collisorius et attritorius, quo nexus principiorum earum sensim labefactatur; illa actu dimoventur, frequenti attritu attenuantur, aliquà denuò inter se admota complicantur, et ita complicata, partim extra fluidum removentur, partim in eo detinentur, ab ipso tamen etiam removeri seu abduci possunt. (Stahli Zymotechnia fundamentalis seu fermentationis theoria generalis. Cap. II.)

plutôt trois degrés de fermentation, désignés par les noms de fermentations spiritueuse, acide et putride. Il distingue deux périodes dans cette altération; la première tend à écarter les principes, la seconde favorise leur réunion; celle-ci est aussi appelée cofermentation. Les trois instruments de la fermentation sont l'air, l'eau et le feu; celui-ci surtout est la cause du mouvement.

Dans les liqueurs contenant des molécules salines, huileuses et terrestres, et par conséquent disposées à fermenter, il existe des matières qui sont les unes plus légères, les autres plus pesantes que l'eau. Les premières, ordinairement de nature huileuse, sont difficilement mises en mouvement à cause de leur grande ténuité; mais l'eau qui peut se mouvoir sous l'influence d'une chaleur modérée, en raison de ses rapports de composition avec les molécules salines, leur donne une certaine impulsion, alors les parties huileuses sont emportées dans ce mouvement qui finit, au moyen des molécules salines, par s'étendre jusqu'aux parties terrestres elles-mêmes. Ce frottement continuel des molécules les unes contre les autres augmente singulièrement leur ténuité et leur mobilité; ce n'est que quand elles ont acquis, pour ainsi dire, une certaine égalité de ténuité et de mobilité qu'elles commencent à former de nouvelles combinaisons. Mais si le mouvement persiste trop longtemps, les parties huileuses qui, par leur union avec l'eau et une petite quantité d'acide, avaient formé l'esprit ardent, sont devenues trop tenues pour pouvoir se rassembler, elles sont bientôt dominées en partie par le sel acide, ou bien s'unissant avec la terre elles forment le sédiment appelé mère de vinaigre; alors la liqueur que la première période du mouvement avait rendue spiritueuse, subissant la fermentation acide est totalement transformée en vinaigre, et il n'est plus possible d'en retirer l'esprit ardent. Le mouvement agit surtout en précipitant la terre contenue dans le vin, qui étant de nature bitumineuse masquait les propriétés du sel acide. La présence de l'eau au sein de laquelle se passent tous les phénomènes est sans doute indispensable : l'air, qui pourtant favorise la fermentation, n'est peut-être pas d'une nécessité aussi absolue, car Stahl a répété l'expérience de Becher et a obtenu du vinaigre en plaçant dans du fumier en décomposition une bouteille parfaitement bouchée qui renfermait du vin. Stahl prétendait obtenir du vinaigre en fondant de la térébenthine dans un vase de terre poreuse, et y ajoutant de l'eau nitreuse; de même il versait dans de l'eau une solution spiritueuse de résine animé, y ajoutait un peu de nitre, chauffait pour chasser l'esprit ardent, et la liqueur, dit-il, se changeait en vinaigre.

Barchusen, qui vivait à peu près à la même époque que Stahl, attribue à une autre cause le mouvement qu'il remarque dans les li-

queurs en fermentation (1). Suivant lui, l'éther, c'est à dire les particules les plus subtiles de l'air, peut traverser dans tous les sens une liqueur aqueuse homogène ; mais si cette liqueur contient des molécules huileuses et salines, elles opposent à la course de l'éther un obstacle que celui-ci cherche à briser, ce qui détermine le mouvement fermentatif. Cependant les molécules salines lui viennent en aide, et au moyen de leurs parties aiguës elles divisent et atténuent l'huile de manière à rendre à l'éther toute la liberté de sa course. C'est à la dissipation des parties spiritueuses dans l'air et à l'union de l'huile avec les molécules terrestres qui retenaient les particules acides que Barchusen attribue la production spontanée du vinaigre. Il pense que le ferment employé dans l'acétification n'a d'autre effet que d'ajouter à la liqueur des substances capables d'embarrasser et d'entraver la marche de l'éther, ce qui donne l'impulsion au mouvement de la fermentation.

Observons en passant que, pour la plupart des chimistes dont nous exposons les opinions, les principes des liqueurs fermentescibles sont maintenus dans une sorte d'équilibre, et que la fermentation ne commence que quand cet équilibre a été rompu par quelque circonstance extérieure capable de produire un mouvement.

Boerhaave n'a rien changé aux idées de Becher et de Stahl sur cette matière ; il croyait que les trois fermentations spiritueuse, acide et putride devaient se succéder. Il a prouvé que l'agitation peut produire la fermentation acide, car il a obtenu du vinaigre en attachant un flacon rempli de vin aux ailes d'un moulin en mouvement, expérience déjà faite par Homberg. On lui doit de plus pour la fabrication du vinaigre un procédé dont nous parlerons plus loin.

Rouelle l'aîné pensait que, dans la fermentation, l'eau par son mouvement de fluidité attire les particules acides en s'unissant à elles par le *latus* aqueux, tandis que celles-ci par le latus terrestre entrainent les molécules plus pesantes (2). Le gaz sylvestre qui se dégage, dit-il, est un produit du phlogistique; mais on ne connaît pas bien l'état dans lequel il se trouve dans ces vapeurs. La fermentation acide n'est que le mouvement de la fermentation porté au-delà du terme qui suffit pour faire le vin. Tout est décomposition dans cette fermentation, le tartre et l'esprit s'altèrent, l'acide ne se développe qu'en se dégageant de l'huile, et la seule combinaison qui

---

(1) Joannis Conradi Barchusen acroamata. 1703. Dissertat. XXI et XXVI.

(2) Rouelle entendait par *latus* la molécule spéciale d'un composé attaquée par un corps qui lui est analogue, abstraction faite des autres molécules du composé. Ainsi, dans la fermentation, la particule acide formée d'eau et de terre présente le *latus* aqueux au moyen duquel elle s'unit à l'eau et le *latus* terrestre qui peut entraîner des molécules de terre. (Leçons de Chimie recueillies en 1753.)

s'opère c'est l'union de l'acide avec un peu d'esprit non décomposé. Le vinaigre, d'après Rouelle, est composé de beaucoup d'acide et d'eau uni à une petite portion d'huile et d'esprit inflammable. Dans l'altération du vinaigre l'esprit et l'acide ne font que s'évaporer, la matière colorante seule subit la putréfaction.

Dans ses Éléments de Chimie Juncker a développé les principes de Becher et de Stahl sans les modifier aucunement. Macquer et Baumé n'ont, sur notre sujet, rien ajouté de nouveau aux opinions de ces chimistes.

§ 6. — Nous touchons enfin à l'époque de Lavoisier, époque justement célèbre où cet homme de génie, faisant succéder l'autorité d'expériences précises aux lois d'une mauvaise physique, écarta les ténèbres qui couvraient l'ancienne chimie et fit luire pour cette science un jour tout nouveau.

Nous nous sommes étendus un peu trop longuement peut-être sur ces théories des chimistes anciens; mais on nous pardonnera ces digressions parceque nous nous sommes efforcés en recherchant leurs opinions souvent originales d'exposer aussi clairement et aussi complétement que possible les connaissances de chaque époque sur la fermentation acide; et tout à l'heure nous aurons lieu d'observer que ces théories ne sont pas toujours à certains égards aussi éloignées qu'on pourrait bien le croire de celles de nos jours.

A l'origine de la chimie pneumatique, les savants qui trouvaient l'air vital, l'air déphlogistiqué dans le plus grand nombre des combinaisons, qui surtout voyaient le rôle important que joue ce gaz dans la production de tous les acides, le regardaient comme le commun générateur de l'acidité, ce qui avait engagé Lavoisier à proposer de l'appeler *oxigène*. Une expérience de l'abbé Rozier, qui plaçait à la bonde d'un tonneau contenant du vin disposé à devenir acide une vessie pleine d'air, avait prouvé qu'il y avait absorption d'une partie de ce fluide pendant l'acétification; plus tard on reconnut que c'était l'air vital qui avait été absorbé, et dès lors la fermentation acide, c'est à dire la formation du vinaigre, ne fut plus pour les chimistes qu'une oxigénation des matières contenues dans le vin.

Il y avait encore pourtant quelques savants qui, cherchant à rattacher les faits nouvellement découverts aux anciennes théories, voulaient expliquer la fermentation acide à l'aide du phlogistique. Ainsi un chimiste anglais nommé Thomas Henry (1) comparait cette altération des liqueurs vineuses à l'action de l'acide du nitre sur le sucre. Dans cette action il suppose que le phlogistique du sucre, c'est à dire le principe inflammable, est enlevé par cet acide, tandis que l'acide saccharin est mis à nu. Après avoir établi comment a

(1) Annales de Chimie, T. 14, p. 64.

lieu la fermentation vineuse par différentes réactions du phlogistique sur l'eau et la base saccharine du moût, il explique ainsi la fermentation acéteuse : s'il arrive que le phlogistique (qui par son union avec l'eau a formé l'esprit ardent) ne soit pas en suffisante quantité, ou que sa force de combinaison soit affaiblie par la chaleur, l'accès de l'air, ou quelque autre circonstance extérieure, il se séparera de l'esprit ardent, et alors l'eau déphlogistiquée, dont la base est l'air pur, s'unissant à la base saccharine, formera de l'acide acétique : mais ces derniers efforts ne devaient pas faire revivre une théorie désormais détruite.

Il est à remarquer que, malgré les opinions contraires de Bergman et de Schéele, les chimistes de cette époque ont une tendance presque commune à considérer les divers acides végétaux comme des modifications d'un seul acide dont le radical serait formé d'hydrogène et de carbone, et qui ne différeraient entre eux que par une plus ou moins grande quantité d'oxigène. Aussi les voit-on confondre souvent avec l'acide acétique un grand nombre d'acides qui finissent par s'en éloigner plus tard quand leur nature et leurs propriétés ont été mieux étudiées. Nous pourrions citer les acides tartrique, malique, oxalique, etc. Quelques-uns de ces chimistes, Hermbstad (1), Westrumb (2) semblent portés à croire que, sous certaines influences, la plupart des acides végétaux peuvent se convertir en acide acétique.

§ 7.—Avant d'examiner l'ensemble des travaux sur l'acétification depuis l'époque où nous sommes arrivés jusqu'à nos jours, nous devons jeter un coup d'œil sur un débat dont la constitution de l'acide acétique a été le sujet.

On avait pensé pendant longtemps que les diverses variétés de cet acide n'étaient que des modifications trop peu importantes pour en faire des espèces distinctes ; mais quelques observations faites sur les différences qui existent entre l'acide retiré du verdet et celui du vinaigre semblèrent assez concluantes pour établir une distinction entre le premier qui, supposé plus oxigéné, reçut le nom d'acide acétique, tandis que le second, comme moins oxigéné, dut recevoir celui d'acide acéteux.

Berthollet (3) est le premier qui insista sur les différences physiques de saveur et de densité de ces deux acides, et sur leur degré de saturation qu'il crut moindre dans l'acide du vinaigre que dans celui du verdet. Il remarqua en même temps que dans la distillation de celui-ci une partie du cuivre était réduite à l'état métallique : cette

---

(1) Journal de Physique, 1787, 1788.
(2) Annales de Chimie, T. 4.
(3) Mémoires de l'Académie des sciences, 1783.

réduction lui sembla venir d'un échange dans lequel le métal, prenant du phlogistique à l'acide, lui rendait de l'air vital, ce qui établissait la même différence entre ces deux acides qu'entre les acides sulfurique et sulfureux, les acides nitrique et nitreux, et leur devait faire donner par analogie les noms d'acides acétique et acéteux.

Cette opinion resta longtemps partagée par tous les chimistes, jusqu'à ce qu'un pharmacien nommé Pérès émit le premier des doutes sur la nature de cette différence entre les acides acéteux et acétique, et énonça qu'elle pouvait bien consister dans la proportion du carbone, plus forte dans le premier, moindre dans le second.

En examinant avec soin les phénomènes et les produits de la distillation du verdet, Adet (1) fit voir que Berthollet n'avait pas porté assez d'attention sur les fluides élastiques qui se dégagent dans cette opération. Les éléments d'une portion de l'acide acétique sont séparés par la chaleur, de telle sorte que le carbone, réagissant sur l'oxide de cuivre, le réduit en partie à l'état métallique, ce qui donne lieu à un dégagement d'acide carbonique, tandis que l'hydrogène et l'oxigène s'unissent de manière à former de l'eau, qui se trouve entraînée avec la portion d'acide non décomposée. En distillant de l'acide acéteux avec du peroxide de manganèse ou de l'acide nitrique, il n'a pu parvenir à lui donner de l'oxigène. Après avoir montré que l'acide acétique n'attaque pas plus les métaux que l'acide acéteux, que les sels formés par ces deux acides avec les bases terreuses ou alcalines n'offrent que de très légères différences, que les produits de la distillation des acétites et des acétates de même base sont identiques, il conclut que l'acide du vinaigre ne prend pas d'oxigène lorsqu'il se sépare de l'oxide de cuivre, que cet acide est toujours au degré le plus élevé d'oxidation, c'est à dire à l'état d'acide acétique, enfin que la différence qui existe entre ces deux acides ne paraît dépendre que de la moindre quantité d'eau que contient l'acide retiré du verdet.

Chaptal (2), en répétant les expériences précédentes qu'il trouve exactes, ne pense pas qu'on puisse en tirer la conséquence que la différence qui sépare ces deux acides ne consiste que dans la proportion d'eau qu'ils contiennent. Amenant au même degré de concentration l'acide acétique et l'acide acéteux, il trouve une différence dans leur odeur, leur saveur et leur action dissolvante : l'action du premier sur les oxides métalliques paraît plus énergique, son degré de saturation par les alcalis est plus grand ; l'acide sulfurique concentré, versé sur les deux acides, n'y produit pas les mêmes réactions ; la distillation à feu nu dans une cornue de l'acétate et de l'acétite de potasse a donné un résidu où le carbone entrait pour 1/17 dans

(1) Annales de Chimie, T. 27, p. 299.
(2) Annales de Chimie, T. 28, p. 113.

l'acétate et pour 1/13 dans l'acétite. D'où ce chimiste conclut que ces deux acides diffèrent dans la proportion de carbone, plus grande dans l'acide acéteux, moindre dans l'acide acétique. L'acide est à l'état d'acide acéteux dans les sels métalliques, et c'est par la décarbonisation qui a lieu dans la distillation de ces sels que l'acide passe à l'état d'acide acétique.

Il faut observer que l'erreur de Chaptal n'était pas si grossière, puisque nous savons que dans l'altération des acétates au moyen du feu, il se forme un corps moins riche en carbone que l'acide acétique, et qui passe comme lui à la distillation. D'ailleurs l'acide retiré du verdet, qui se trouve toujours mélangé d'une certaine quantité d'esprit pyroacétique, ramené à l'aide de l'aréomètre à la même densité que l'acide obtenu par la distillation du vinaigre, devait toujours, sous le même poids et le même volume, contenir une plus grande quantité d'acide acétique.

Un autre chimiste, Dabit de Nantes (1), n'admet pas les idées de Chaptal ; en distillant de l'acétate de potasse mêlé d'un quart de son poids d'acide sulfurique, il a obtenu, outre l'acide acétique, un dégagement d'acide sulfureux ; la distillation du vinaigre concentré à la gelée lui a donné, avec du peroxide de manganèse, de l'acide acéteux dans la première moitié de l'opération et de l'acide acétique dans la seconde. Dans ces deux productions d'acide acétique il voit une oxidation de l'acide acéteux aux dépens de l'oxigène de l'acide sulfurique dans le premier cas, et du peroxide de manganèse dans le second, ce qui le ramène naturellement à l'opinion de Berthollet.

Cependant de nouvelles expériences de Darracq, élève de Pelletier et de Vauquelin (2), vinrent terminer cette discussion. Il examina comparativement avec beaucoup de soin les propriétés des acétites et des acétates, et les résidus de la distillation de ces sels. En distillant un mélange d'acétate de plomb et de sulfate de cuivre, il obtint un acide entièrement semblable à l'acide acétique sans qu'il se dégageât d'acide carbonique, et sans que le résidu lui présentât de traces de carbone. Enfin il parvint, au moyen du muriate de chaux, à concentrer l'acide du vinaigre et à le dépouiller d'une matière de nature extractive qui paraît être entraînée pendant sa distillation, et il obtint un produit parfaitement analogue à l'acide acétique. Il put, avec cet acide ainsi concentré, produire de l'éther acétique, que jusque-là on croyait ne pouvoir être obtenu qu'avec l'acide du verdet, et il établit ainsi, par cette conformité de propriétés, l'identité des acides acétique et acéteux, opinion à laquelle tous les chimistes ne tardèrent pas à se rendre.

§ 8. — L'altération qui produit l'acide acétique, n'ayant presque

(1) Annales de Chimie, T. 38, p. 66.
(2) Annales de Chimie, T. 41, p. 264.

toujours été étudiée que dans des liquides de nature complexe, a dû nécessairement être souvent masquée par des phénomènes qui lui étaient étrangers, et dont l'observation, en égarant l'attention des chimistes, a longtemps retardé l'établissement d'une théorie réelle de l'acétification.

« La fermentation acide, disait M. Chevreul (1), est remarquable « en ce qu'elle peut succéder immédiatement à la fermentation alcoo- « lique; mais on ignore comment l'acide acétique est produit, et com- « ment l'alcool disparaît. Elle peut se faire sans dégagement de gaz « et sans une élévation de température bien considérable; elle n'est « donc caractérisée que par son produit. »

On se tromperait pourtant si, comme le croyait Boerhaave, on pensait que la fermentation acide fût toujours précédée de la fermentation spiritueuse, car l'acide acétique se développe souvent dans des mélanges qui ne contiennent pas la plus petite quantité d'alcool.

Fabroni (2), qui croyait que l'alcool n'existe pas tout formé dans le vin, mais qu'il est plutôt un produit résultant de l'acte de la distillation, pensait que l'acétification n'est ni une effervescence, ni une fermentation, mais une transformation due à la réaction de certaines substances fluides contenues dans le vin, ainsi qu'à la décomposition de la matière muqueuse dissoute dans ce liquide, altération pendant laquelle il n'y a ni dégagement de gaz, ni absorption d'oxigène ou d'air atmosphérique. Ainsi la mère de vinaigre, considérée alors comme un ferment très actif, n'est pour lui qu'un mucilage qui peut aisément acétifier le vin par sa facile décomposition.

A propos de cette manière de voir de Fabroni, Fourcroy observe que sans doute l'acide acétique peut se former sans fermentation et sans que la préexistence du vin soit nécessaire; mais il est évident que le vin et les matières végétales en s'aigrissant éprouvent un mouvement intestin et spontané qui modifie leur nature et les change en acide acétique: donc il y a là une véritable fermentation acide.

Quelques années après, Fourcroy lui-même, de concert avec Vauquelin, (3) reconnaissait que l'eau dans laquelle le gluten a fermenté, mise en présence du sucre, le convertit en acide acétique sans fermentation, sans effervescence, et sans qu'il soit besoin du contact de l'air.

Parmentier (4), exposant l'opinion de Prozet, pharmacien à Orléans, croit que l'acétification est due à l'union des principes du vin

---

(1) Dictionnaire des Sciences naturelles, art. Fermentation. 1820.
(2) Annales de Chimie, T. 31, p. 306. 1799.
(3) Annales du Muséum, T. 7, p. 4. 1806.
(4) Cours complet d'Agriculture, par l'abbé Rozier, 1801.

avec cette partie de l'air atmosphérique qui a reçu le nom d'air vital, et plus tard celui d'oxigène. Comme Macquer l'avait dit déjà, il pense qu'il y a deux périodes dans le mouvement de fermentation du vin : l'une apparente, vive, qui donne naissance à l'alcool ; l'autre lente et insensible, qui, en atténuant les principes du vin, rend leur union plus intime, et donne au liquide plus d'homogénéité. Ce second mouvement peut recevoir une accélération par l'élévation de la température ; alors il dispose les principes du vin à contracter de nouvelles combinaisons, et si l'air a un libre accès, il s'établit bientôt entre eux de nouveaux centres d'attraction élective. Une partie de l'oxigène de l'air, se combinant à l'hydrogène et au carbone des principes spiritueux du vin, forme de l'acide acétique, tandis qu'une autre partie du même gaz, en s'unissant à la partie extractive et à du carbone surabondant, se dégage à l'état d'acide carbonique ou forme le sédiment qui se dépose au fond de la liqueur.

Berthollet, (1) qui semble admettre cette théorie, pense en outre qu'avec la matière sucrée il existe dans le vin une substance analogue à l'amidon, disposée à l'acétification. Quand la fermentation vineuse a été épuisée, le ferment qui reste en dissolution a besoin d'une plus haute température pour réagir sur cette substance, et produire de l'acide acétique ; toutefois l'oxigène absorbé peut agir de deux manières, soit qu'il entre directement dans la combinaison de l'acide acétique, soit qu'il décompose la liqueur spiritueuse en s'emparant d'une partie de son hydrogène. Il est probable, à j ger par l'altération du vin, qu'il se produit plus d'acide par le second effet que par le premier.

Recherchant l'influence du gaz oxigène sur les liqueurs vineuses soumises à la fermentation acide, M. Théodore de Saussure (2) prouva que le volume d'acide carbonique qui se dégage pendant l'acétification est égal au volume d'oxigène absorbé. Cette assertion, appuyée d'expériences exactes, et soutenue de l'autorité d'un aussi habile observateur, a pourtant, il faut bien le dire, été souvent une source d'erreurs pour les chimistes qui ont voulu après lui étudier les phénomènes et la théorie de l'acétification.

En voulant arriver à faire du vinaigre de toutes pièces afin de suppléer au besoin aux liqueurs spiritueuses qui viendraient à manquer, Cadet Gassicourt (3) fut conduit à admettre que l'alcool étendu d'eau ne peut subir la fermentation acide, même quand il est mélangé avec de la levure de bière, si l'on ne lui ajoute quelque substance étrangère facilement décomposable. Le sucre est un des matériaux essentiels à l'acétification ; cependant il ne fermente pas quand il est pur ;

(1) Berthollet. Statique chimique, T. 2. 1803.
(2) Théodore de Saussure. Recherches sur la végétation, p. 143. 1804.
(3) Annales de Chimie, T. 62, p. 248. 1807.

mais uni à des proportions convenables d'eau et de levure de bière, il produit facilement du vinaigre; employé en trop grande quantité, il n'est pas entièrement décomposé: ce qui arrive également si la proportion d'eau est trop faible. Les meilleures proportions pour obtenir 100 kilogrammes de vinaigre sont les suivantes:

Sucre	12 k,	410
Levure	0,	799
Eau	86,	791

Les matières étrangères au sucre jouent un rôle important dans l'acétification; le mucilage accélère la fermentation, et passe lui-même en partie à l'état d'acide acétique; il ne peut pourtant pas remplacer le sucre, car il reste indécomposé s'il se trouve en trop grande proportion. La gomme ne subit la fermentation acide que quand elle est mélangée de levure; l'amidon bouilli, la farine produisent de l'acide acétique; l'albumine et la gélatine, ajoutées aux liqueurs vineuses, ne semblent pas les disposer à l'acescence avec autant d'énergie que la levure; l'extractif tend à la putréfaction. L'alcool ne se convertit que difficilement et imparfaitement en vinaigre; encore faut-il, pour q 'il subisse cette tran-formation, qu'il soit ajouté dans la liqueur déjà en fermentation dans une proportion qui ne dépasse pas un quart de la matière sı crée; car alors, au contraire, il pourrait arrêter l'acétification. Aussi Cadet ne croit pas que Heber de Berlin ait pu faire du vinaigre par le seul mélange de soixante-douze parties d'eau et de quatre parties d'esprit de grain; il suppose qu'il aura oublié quelque circonstance accessoire. Enfin Cadet ajoute que l'on pourrait reconnaître la quantité de sucre contenue dans une liqueur végétale par la proportion d'acide acéti ue produite dans la fermentation. Nous pensons que cette production d'acide est accompagnée de trop de phénomènes dus à des causes extérieures, pour qu'on ait jamais pu employer un tel moyen analytique.

Il est probable que ce sont les opinions que nous venons d'exposer qui faisaient dire à M. Bouillon Lagrange, (1) dans son Cours de Chimie, que le mucilage paraît jouer dans la fermentation acide un rôle aussi important que le sucre dans la fermentation vineuse.

Tout en admettant pour la production du vinaigre la nécessité de la présence de l'alcool ou de substances qui peuvent le produire, Chaptal ( ) pense qu'avec le contact de l'air et une température de 18 à 20° il faut encore dans le liquide destiné à subir l'acétification l'existence d'une matière végéto-animale de nature muqueuse, qui, par sa facile décomposition, rompt l'équilibre qui unit les principes de ce liquide. Ce qui le prouve c'est que les vins vieux et généreux, dans lesquels

(1) Bouillon-Lagrange. Manuel d'un cours de Chimie, T. 3. 1812.
(2) Cours complet d'Agriculture, art. Fermentation. 1809.

cette matière muqueuse est détruite, ne peuvent plus s'acétifier que quand on la leur rend en les faisant macérer sur des ceps ou des feuilles de vigne. Dans la conversion du vin en vinaigre l'alcool disparaît entièrement, à moins que l'acétification soit incomplète ; mais les substances étrangères contribuent elles à la formation du vinaigre, et quelle est la nature du changement qu'éprouve l'alcool?

Duportal, (1) en exposant ces idées de Chaptal, dit que l'on peut expliquer de deux manières cette altération de l'alcool, soit qu'on la rapporte à l'action de la matière végétale fermentescible, soit qu'on l'attribue au contact de l'air. Dans le premier cas, Vauquelin suppose que cette substance végéto-animale enlève à l'alcool du carbone et de l'hydrogène pour faire de l'ammoniaque et une matière huileuse, ce qui laisse un alcool plus oxigéné qui est le vinaigre. Dans le second cas, M. Thénard conçoit qu'il y a également soustraction d'hydrogène et de carbone par l'oxigène de l'air atmosphérique qui, formant de l'eau et de l'acide carbonique, s'unit en petite quantité avec l'alcool, et le convertit en acide acétique. Cette opinion devait alors sembler confirmée par l'analyse de l'acide acétique que MM. Gay-Lussac et Thénard venaient de faire; analyse qui pouvait donner à penser que cet acide était le moins oxigéné des acides végétaux. Cependant le volume d'acide carbonique dégagé dans l'acétification, et observé par M. de Saussure, paraissait être égal au volume de l'oxigène absorbé ; or nous savons que l'acide carbonique contient un volume d'oxigène égal au sien; il lui avait donc fallu pour se produire précisément autant d'oxigène qu'il y en avait eu d'absorbé. Que pouvait donc alors être devenu l'excès d'hydrogène qui, dans cette décomposition de l'alcool, avait dû être mis en liberté? M. Thénard (2) disait qu'il fallait croire que l'hydrogène s'était porté sur d'autres corps.

Jusqu'ici nous n'avons pas eu d'explication bien satisfaisante de la fermentation acide. Des expériences de M Doebereiner, (3) que nous citerons plus loin, avaient passé presqu'inaperçues. Un concours (4) sur l'acétification de l'alcool, ouvert devant la Société de Pharmacie de Paris, vint jeter quelque jour sur cette question.

M. Bouchardat, l'un des concurrents, fut amené par des expériences, qui pourtant semblent précises, et par un raisonnement fondé sur l'observation de M. de Saussure, à conclure que l'alcool n'entre pour rien dans l'acétification des liqueurs vineuses. Pour lui la fermentation acétique n'est pas une suite de la fermentation alcoolique,

---

(1) Annales de Chimie, T. 75, p. 117. 1810.
(2) Thénard. Traité de Chimie. 1815, 1821.
(3) Annales de Chimie et de Physique, T. 24, p. 91. 1823.
(4) Cette question fut proposée pour la première fois en 1826; mais n'ayant pas été résolue, elle fut remise deux fois au concours, et le terme du dernier fut prorogé jusqu'au 1er octobre 1831.

mais c'est une action indépendante qui peut s'exercer en même temps ou lui succéder, et qui ne produit de l'acide acétique que par la réaction des matières azotées qui servent de ferment sur les principes sucrés ou de nature analogue qui existaient préalablement dans la liqueur, et qui n'ont pas été détruits par la première fermentation.

Un autre concurrent, que la commission chargée par la société d'examiner les mémoires reçus nous semble avoir traité un peu sévèrement, M. Gaultier de Claubry a peut-être au contraire admis trop facilement la transformation de l'alcool en acide acétique sous les influences les plus légères. Il lui a suffi, dit-il, pour déterminer cette transformation, de mettre de l'alcool dans un vase contenant des copeaux de bois de hêtre, en facilitant le plus possible le contact de l'alcool avec l'air et par conséquent l'absorption de l'oxigène. Il est probable, d'après lui, que les substances organiques en présence de l'alcool faible produisent un peu d'acide acétique, qui à son tour joue le rôle de ferment.

Disons tout de suite que cette expérience répétée par la commission, même en ajoutant de l'acide acétique aux copeaux de hêtre, n'a pas eu tout le succès désirable. Mais au moins lui doit-on d'avoir prouvé que le dégagement d'acide carbonique qui se produit dans la transformation des liqueurs vineuses en vinaigre est dû à une altération étrangère à l'acétification. En effet, le volume du gaz qui se dégage quand on opère sur des quantités un peu considérables n'est pas constant, et de plus, de l'alcool faible mis dans des circonstances convenables se convertit en acide acétique sans donner d'acide carbonique. Au reste, une expérience faite par la commission nous a paru rendre parfaitement compte de cette formation d'acide carbonique. Le résidu de la distillation d'un vin rouge du Midi a été décoloré autant que possible par le charbon animal; la liqueur évaporée en consistance de miel, traitée par l'alcool et évaporée de nouveau, a laissé un résidu sirupeux d'une saveur piquante et sucrée qui, étendu d'eau et additionné de levure de bière, a subi la fermentation alcoolique et dégagé de l'acide carbonique. Ce résultat joint aux observations précédentes met désormais au néant l'assertion tant de fois reproduite de M. Théodore de Saussure.

Un troisième concurrent, M. Aubergier de Clermont a encore prouvé la fixation de l'oxigène dans l'acétification par une expérience particulière : ainsi du moût de raisin mis sur des rafles nouvelles dans un tonneau défoncé, après avoir subi la fermentation alcoolique, a commencé à s'acétifier par les couches supérieures, de telle sorte qu'en soutirant du liquide par un robinet placé inférieurement on obtenait un vin qui ne présentait nulle trace d'acidité, tandis que les parties supérieures étaient déjà converties en vinaigre.

La commission appelée à juger le mérite des Mémoires présentés a dû nécessairement conclure que les deux premiers concurrents que

nous avons cités s'étaient tous les deux trompés en sens contraire : le premier en niant totalement la part que prend l'alcool à la formation de l'acide acétique ; le second en supposant trop gratuitement que la plus petite quantité de matière étrangère suffit pour déterminer l'acétification. En considérant la complète inaltérabilité de l'alcool à l'air, la difficulté ou, pour mieux dire, l'impossibilité où il se trouve de s'acétifier lorsqu'il n'est soumis qu'à l'action d'une substance organique isolée ou d'un ferment unique, elle a pensé que, selon toutes les probabilités, l'alcool ne pouvait subir cette altération qu'autant qu'il se trouvait en contact avec des matières du mélange desquelles il pût résulter une action chimique et un ébranlement de molécules. Cette opinion s'appuie et sur les expériences propres de la commission, et sur celles de Cadet que nous avons rapportées plus haut.

A peu près vers l'époque de ce concours, M. Berzélius (1) donnait une nouvelle théorie pour rendre compte de l'acétification. Partant des compositions bien connues de l'alcool et de l'acide acétique, il établit en principe que dans les liqueurs vineuses l'acide acétique se forme toujours aux dépens de l'alcool, et que le dégagement d'acide carbonique observé par M. de Saussure n'est pas produit par l'acte de l'acétification, mais qu'il peut provenir de deux causes, soit de la continuation de la fermentation alcoolique, soit d'un commencement de destruction de l'acide acétique formé. Maintenant voyons comment on peut expliquer théoriquement cette transformation. L'alcool est représenté par la formule :

$$O\ C^2\ H^6,$$

et l'acide acétique par celle-ci :

$$O^3\ C^4\ H^6.$$

Si un atome d'alcool perd la totalité de son hydrogène par l'oxidation aux dépens de trois atomes d'oxigène de l'air, et si l'on ajoute le restant à un atome d'alcool non composé, on aura :

$$OC^2 + OC^2H^6 = O^2C^4H^6,$$

formule qui n'a plus besoin que d'un atome d'oxigène de l'air pour représenter l'acide acétique. Ainsi deux atomes d'alcool absorbent quatre atomes d'oxigène et donnent naissance à un atome d'acide acétique et à trois atomes d'eau, et toute l'opération se réduit à une oxidation. Du reste M. Berzélius reconnaît aussi la nécessité de la présence d'un ferment, et l'acide acétique lui-même peut être ce ferment. La substance mucilagineuse connue sous le nom de mère de vinaigre ne doit, suivant lui, sa propriété acétifiante qu'à l'acide acétique dont elle est imprégnée, car elle en est dépourvue à l'état de pureté. Ne pourrait-on pas se demander si ce n'est pas l'action de l'acide acétique sur cette substance qui détermine l'acétification ?

---

(1) Berzelius, Traité de Chimie, 1832.

M. Thenard (1) dit qu'on pourrait représenter la même transformation par la formule suivante :

$$(C^8H^8, H^4O^2) + O^4 = (C^8H^6O^3, H^2O) + 2H^2O,$$

de laquelle il résulte que quatre proportions d'oxigène convertiraient une proportion d'alcool en une proportion d'acide acétique hydraté et deux proportions d'eau.

Ainsi on connaissait toutes les circonstances de l'acétification, les causes qui la déterminent ou qui l'arrêtent, les phénomènes qui l'accompagnent, et l'on n'était encore parvenu qu'à en donner une explication toute spéculative.

Une découverte remarquable de M. Edmond Davy, qui observa que le noir de platine en contact avec l'alcool devient incandescent en donnant naissance à de l'acide acétique, vint imprimer aux recherches sur l'acidification de l'alcool une direction plus décisive. Cette observation, entre les mains de M. Doebereiner et plus tard de M. Liebig, fit trouver enfin une théorie rationnelle de l'acétification de l'alcool.

Le premier, en effet, démontra (2) que le platine divisé jouit de la propriété de condenser l'oxigène. Déjà il avait fait voir (3) que sous l'influence de ce métal l'alcool absorbe ce gaz, donne de l'eau et de l'acide acétique sans produire d'acide carbonique. En mesurant le volume d'oxigène absorbé par une quantité donnée d'alcool, il prouva que les éléments d'un atome d'alcool se combinent à quatre atomes d'oxigène, de sorte que connaissant la composition de l'acide acétique il était facile de voir qu'il avait dû se former un atome d'acide acétique et trois atomes d'eau.

$$C^4H^{12}O^2 + 4O = C^4H^6O^3 + 3H^2O.$$

Suivant M. Liebig la transformation de l'alcool en acide acétique serait un phénomène plus compliqué ; mais avant d'indiquer la théorie de cet habile chimiste nous éprouvons le besoin d'exposer quelques-unes des considérations sur les métamorphoses organiques qu'il a développées dans l'introduction qui précède le Traité de Chimie organique qu'il vient de publier. (4)

§ 9. — Tout le monde reconnaît que les différences de propriétés qui, dans les substances organiques, établissent des espèces distinctes dépendent moins de la diversité des éléments constituants que des proportions pondérales dans lesquelles ils sont combinés, ou, à égalité de composition, de la manière dont ils se trouvent groupés.

La stabilité des molécules élémentaires dans un grand nombre de

---

(1) Traité de Chimie, T. 5. 1836.
(2) Journal de Pharmacie, T. 21, p. 530.
(3) Annales de Chimie et de Physique, T. 24, p. 91. 1823.
(4) Traité de Chimie organique. 1840.

substances organiques, c'est à dire leur persistance à former des combinaisons constantes, semble due autant à l'état d'inertie ou d'équilibre d'attraction dans lequel se trouvent ces molécules qu'à leur affinité réciproque. On sait que dans une molécule complexe la force qui unit les parties constituantes diminue à mesure que le nombre des atomes de cette molécule augmente : or quand on examine le nombre souvent considérable d'atomes qui s'unissent pour former une molécule organique, on n'est pas surpris de voir qu'il ne faille quelquefois que les influences les plus faibles pour détruire cet état d'inertie des éléments ; d'où il suit que ceux-ci mis en mouvement perdent leur équilibre, obéissent à d'autres attractions, et forment ainsi de nouveaux groupes, de nouvelles combinaisons.

On est assez généralement porté à croire que les substances organiques, et même quelques produits de la chimie minérale, peuvent s'altérer sans l'intervention d'aucune influence étrangère ; cependant il est évident que ces substances ne peuvent être ainsi modifiées que quand cet équilibre d'attraction qui empêche leurs éléments de se séparer a été détruit par une cause quelconque. L'action de la chaleur, des acides et des alcalis, la présence de l'air, le contact de plusieurs métaux dans un grand état de division ou de certaines matières qui se trouvent elles-mêmes en décomposition ou en combinaison peuvent amener ces altérations. Celles-ci, toutes les fois que la substance qui les a provoquées n'est pas entrée en combinaison avec les nouveaux produits, et lorsque ces matières ont changé de forme sans rien perdre de leurs éléments, prennent le nom de *métamorphoses organiques*.

Au nombre de ces métamorphoses les plus remarquables sont sans contredit les altérations qu'éprouvent dans leurs formes et leurs propriétés les substances organiques placées en dehors des forces vitales, et abandonnées à elles-mêmes en présence de l'eau et à un certain degré de température. Ce sont ces sortes d'altérations auxquelles on a donné les noms de *fermentation*, *putréfaction*, *érémacausie*. (1)

Ces transformatious, quelles que soient les influences qui les déterminent, peuvent s'exercer tantôt sur une seule molécule complexe qui se dédouble en plusieurs nouvelles molécules plus simples, avec ou sans le concours des éléments de l'eau, et dans les produits desquelles on retrouve exactement le rapport des parties constituantes de la molécule primitive, ou un excès formé par les éléments de l'eau qui ont pris part à la métamorphose, tantôt sur deux ou plusieurs molécules complexes qui s'unissent réciproquement, soit en se scindant, soit en entrant tout entières dans la nouvelle combinaison avec ou sans l'intervention de l'eau, et dans les produits des-

(1) ἠρέμα, lentement; καῦσις, combustion.

quelles on retrouve, outre les éléments de l'eau, la somme de toutes les parties constituantes qui formaient les précédentes combinaisons. Dans le premier cas cette métamorphose prend le nom de fermentation, et dans le second celui de putréfaction. Cette expression de putréfaction s'applique surtout aux décompositions des matières azotées qui précisément sont plus facilement altérées et ont une composition très souvent plus complexe que les autres substances organiques.

L'érémacausie, bien que produite par les mêmes influences, diffère de ces deux sortes de métamorphoses en ce qu'elle n'a lieu qu'avec le concours de l'air : dans cette altération les éléments de la substance organique se combinent peu à peu avec l'oxigène atmosphérique, et subissent une espèce de combustion lente qui peut dégager de la chaleur et quelquefois de la lumière.

Parmi les causes dont nous avons parlé qui déterminent les métamorphoses, celle qui paraît se présenter le plus ordinairement c'est assurément le contact de certaines matières en état de décomposition ou de combinaison.

Dans la chimie minérale, l'eau oxigénée en se décomposant peut réduire certains oxides qui cèdent facilement leur oxigène ; le platine, qui seul, même à l'état de division extrême, ne décompose pas l'acide nitrique, se dissout pourtant dans cet acide quand il est allié à l'argent. Il semble que, dans le premier cas, la décomposition de l'eau oxigénée se soit propagée par son contact jusqu'à l'oxide métallique, et que, dans le second, l'oxidation qu'éprouve l'argent de la part de l'acide nitrique soit reportée par la même cause sur le platine. De même, dans la chimie organique, la plus petite quantité de moût en fermentation ajoutée à du moût non altéré porte le tout en fermentation.

Il ne faut pas confondre cette action avec celle qui résulte d'une force qu'on a nommée *catalytique*. Cette force semble attribuer à la seule présence de certains corps le pouvoir de modifier d'autres corps ; tandis que la cause qui produit ici les métamorphoses agit immédiatement sur les substances dont elle provoque l'altération.

Si l'on fait attention que certains produits de la chimie éprouvent de profondes altérations sous des influences si légères, qu'il suffit quelquefois du moindre frottement, du plus faible choc, d'un changement d'état électrique ou d'une élévation de température peu considérable pour ébranler leurs molécules et même les décomposer entièrement, on comprendra facilement qu'un corps en décomposition ou en combinaison et dont les éléments sont en mouvement exerce sur le corps avec lequel il est en contact immédiat une certaine influence et communique son mouvement aux molécules de ce corps; et maintenant si ces molécules sont susceptibles de subir la même altération, elles la subiront en effet ; si au contraire elles sont privées de cette faculté, elles n'en seront pas moins altérées, mais elles cesse-

ront de s'altérer davantage aussitôt que les éléments du premier corps auront repris leur état de repos.

Ces deux actions sont indépendantes : le premier corps en décomposition exerce sur le second la même influence qu'un corps enflammé sur un corps combustible, avec cette différence pourtant que, dans le dernier cas, l'effet cesse dans le second corps en même temps que la cause primitive, c'est à dire en même temps que l'altération du premier corps qui avait provoqué celle du second.

Prenons pour exemple la fermentation du sucre. On sait que dans cette altération la molécule du sucre s'unissant aux éléments d'un atome d'eau donne naissance à de l'alcool et à de l'acide carbonique, ce que l'on peut représenter ainsi :

$$C^{12} H^{22} O^{11} + H^2 O = 2 (C^4 H^{12} O^2) + C^4 O^8$$

Mais toutefois cette production d'alcool et d'acide carbonique ne peut avoir lieu qu'autant que le sucre est en contact avec un ferment, corps en décomposition dont les atomes se trouvent dans un mouvement continuel et qui pourtant n'entre pour rien dans les nouvelles combinaisons. C'est ce conflit des éléments qui se propageant aux molécules du sucre détruit leur état d'équilibre, et, ce qu'il y a de remarquable dans cette réaction, c'est que, si la quantité de ferment est peu considérable, l'altération du sucre s'arrêtera aussitôt que sera terminée la décomposition de ce ferment.

Cependant il est nécessaire de chercher la cause primitive de cette altération ; or la partie insoluble de la levure de bière ou de vin lessivée avec de l'eau distillée froide et privée d'air ne provoque pas la fermentation ; une décoction aqueuse de ferment chaude et claire ne fait pas fermenter l'eau sucrée dans un vase clos. Mais, d'après les expériences de M. Colin, lorsque cette décoction s'est refroidie au contact de l'air elle absorbe de l'oxigène qu'elle convertit en acide carbonique, et, subissant un commencement d'altération, elle recouvre la propriété de déterminer la fermentation du sucre.

En général les corps qui peuvent agir comme ferment sont des matières azotées en décomposition ; et la cause première de cette décomposition c'est l'oxigène de l'air. M. Gay-Lussac a fait voir en effet que le suc de raisin exprimé sous une cloche remplie de mercure ne fermente pas, tandis que la fermentation s'établit dans ce suc aussitôt qu'on fait passer dans la cloche une bulle d'air ou d'oxigène. De même les sucs végétaux, les viandes, les légumes cuits, après qu'ils ont été soumis, dans des vases exactement clos, à une température où il n'y a ni putréfaction, ni fermentation, d'après le procédé d'Appert, peuvent se conserver sans s'altérer aussi longtemps qu'ils n'auront pas le contact de l'air. C'est donc à la présence de l'air et à l'action de l'oxigène qu'il renferme qu'il faut attribuer un grand nombre d'altérations qui, commencées sous son influence, peuvent se propager ensuite sans son concours.

La transformation de l'alcool en acide acétique est une véritable érémacausie dans laquelle une partie de l'hydrogène de l'alcool se combine à l'oxigène de l'air, mais toujours sous l'influence d'une matière en décomposition. Aussi les meilleures conditions pour acétifier l'alcool sont de le présenter à l'action de l'oxigène, répandu sur une surface aussi étendue que possible, à une température supérieure à celle de l'air atmosphérique, et en présence d'une substance facilement altérable.

Les nombreuses expériences que nous avons citées confirment suffisamment ce fait; et nous avons vu la Commission chargée de juger le concours dont nous avons analysé les différents Mémoires émettre cette opinion: Qu'il fallait pour l'acétification que l'alcool fût en contact avec des matières du mélange desquelles il pût résulter une action chimique et un ébranlement de molécules.

Si l'on rapproche et si l'on compare ces nouvelles opinions sur les métamorphoses des substances organiques avec celles même des chimistes anciens que nous avons rapportées, on remarquera, ainsi que nous l'avons dit, que, bien que déduites d'autres considérations et s'appuyant sur des vues différentes, elles se touchent pourtant en plus d'un point.

Dans la transformation de l'alcool en acide acétique, suivant la théorie de M. Liebig, l'alcool, offrant une grande surface au contact de l'air, en présence d'une matière qui s'y altère légèrement, et à une température un peu élevée, éprouve les effets de l'érémacausie Il perd une partie de son hydrogène, et produit ainsi de l'aldéhyde (alcool déshydrogéné), corps qui attire l'oxigène avec la même avidité que l'acide sulfureux, et forme par cette combinaison de l'acide acétique.

$$\begin{array}{ll} C^4\,H^{12}\,O^2 & \text{Alcool} \\ -\,H^4 & \\ \hline C^4\,H^6\,O + H^2\,O & \text{Aldéhyde.} \\ +\quad O^2 & \\ \hline C^4\,H^6\,O^3 + H^2\,O & \text{Acide acétique hydraté.} \end{array}$$

§ 10 — Nous avons déjà eu l'occasion de voir que l'acide acétique ne résulte pas toujours de l'altération de l'alcool sous l'influence de l'oxigène atmosphérique; il peut encore se former dans une foule d'autres circonstances où sa production n'est pas expliquée d'une manière aussi claire et aussi satisfaisante que dans l'acétification de l'alcool; il est un des produits constants des décompositions végétales et animales: on l'obtient également par l'action des acides minéraux et des alcalis sur un grand nombre de substances organiques. Sérulas l'a produit par la réaction des acides chlorique et bromique sur l'alcool; il existe dans la sève de presque toutes les plantes uni à la potasse, M. Becquerel et en même temps MM. Edwards et Colin ont prouvé qu'il se

développait de l'acide acétique dans l'acte de la germination. On sait qu'il se forme dans la préparation de choux qui porte le nom de *sawer craut*; il a été trouvé par Vauquelin dans l'eau sure des amidonniers, par Parmentier dans les extraits des végétaux, par M. Bouillon-Lagrange dans le lait et dans la glu, par M. Robiquet dans le suc d'asperges, par M. Thénard dans la sueur, l'urine et le lait, par M. Gay-Lussac et par M. Planche dans l'éther sulfurique longtemps exposé à l'action de l'air, enfin par MM. Bussy et Lecanu dans les produits de la distillation des corps gras.

L'acide acétique semble prendre naissance dans toutes les circonstances où l'équilibre qui unit les éléments des substances organiques a été détruit, mais c'est surtout l'action du feu sur ces matières qui peut le produire facilement.

Les anciens chimistes, suivant leurs procédés analytiques, soumettant à une température élevée des substances végétales à la distillation dans une cornue, avaient remarqué qu'entre autres produits, ils obtenaient une liqueur acide. Boerhaave, dans la seconde partie de sa *Théorie de l'art* fait connaître cet acide qu'il a obtenu par la distillation des bois pesants tels que le buis, le genièvre, le gayac et le chêne; il l'appelle esprit acide des bois, et le compare à une espèce de vinaigre. Plus tard, en 1779, Gœttling publia dans le journal de Crell un mémoire sur cet acide, et sur l'éther qu'il peut former. Il employait de l'écorce de bouleau qu'il distillait dans une cornue de fer tubulée. Guyton-Morveau, qui l'appelait acide lignique, conseillait de se servir de copeaux de hêtre. Fontana pensait que chaque bois pouvait fournir un acide différent.

Enfin Fourcroy et Vauquelin (1) démontrèrent que l'acide obtenu par l'action du feu sur les matières végétales, et nommé alors acide pyroligneux, était parfaitement identique à l'acide acétique. Depuis cette époque cet acide a été le sujet d'autres recherches, qui presque toutes ont eu pour but de le débarrasser facilement des matières empyreumatiques qui le souillent pendant sa distillation. Pour le distinguer du vinaigre on lui a conservé le nom d'acide pyroligneux.

§ 11. — La composition de l'acide acétique, ainsi qu'il résulte des analyses de Proust et de M. Berzélius, peut être ainsi représentée. (2)

Proust.		Berzélius.		Calcul.		
C	47,05	C	46,83	47,53	4	atomes de carbone.
H^2O	52,95	H	6,35	5,82	6	hydrogène.
		O	46,82	46,65	3	oxigène.
	100,00		100,00	100,00.		

(1) Annales de Chimie, T. 35, p. 61.

(2) Au moment où nous écrivons ces lignes, M. Dumas vient de lire à l'Institut un Mémoire fait en collaboration avec M. Stas, qui, s'il était con-

Dans son plus grand état de concentration l'acide acétique contient 14,89 pour cent d'eau, c'est à dire un atome, et dans son plus grand état de densité il en contient trois fois autant; sa formule est donc dans ces deux cas :

$C^4 H^6 O^3 + H^2 O$. $C^4 H^6 O^3 + 3 H^2 O$.

L'acide acétique en s'unissant aux bases pour former des sels neutres contient trois fois autant d'oxigène que la base; mais il peut former des sels sesquibasiques et basiques, qui renferment une fois et demie ou trois fois autant de base que les sels neutres. Dans ce dernier cas ils sont analogues à l'acide $C^4 H^6 O^3 + 3 H^2 O$.

II.

§ 1er. — L'acide acétique le plus pur cristallise audessous de + 17° en lames transparentes d'un grand éclat. Au dessus de cette température il se présente sous la forme d'un liquide incolore, d'une odeur pénétrante et caractéristique, d'une saveur acide et mordicante; répandu sur la peau, il y fait naître des ampoules.

Sa densité est 1,063, et celle de sa vapeur, suivant M. Dumas, est égale à 2,7 ou 2,8. Il résulte des observations de Mollerat (1) que quand on mélange de l'eau en proportion croissante à l'acide acétique dont la densité est 1,063, cette densité augmente jusqu'à un certain point, après lequel elle diminue et revient progressivement à 1,063. De sorte qu'il n'est pas possible d'employer l'aréomètre pour évaluer la richesse d'une liqueur en acide acétique.

Voici une table qui fait connaître les proportions croissantes et décroissantes de l'acide acétique à mesure qu'on lui ajoute de l'eau.

Acide acétique.		Eau.	Pesanteur spécifique.
1	110	0,0.	1,0630.
2	—	10,0.	1,0742.
3	—	22,5.	1,0770.
4	—	32,5.	1,0791.
5	—	43,0.	1,0763.
6	—	55,0.	1,0742.
7	—	66,5.	1,0728.
8	—	97.5.	1,0658.
9	—	108,5.	1,0637.
10	—	118,2.	1,0630.

La pesanteur spécifique de l'acide augmente jusqu'à 1,0791. M. Berzélius fait observer que pour amener 100 parties d'acide à cette densité il faut $\left(\frac{32,5 \times 100}{110}\right) = 29,545$ parties d'eau; or l'acide à 1,063 contient 14,89 pour cent d'eau, qui font à peu près la moitié

firmé, tendrait à changer le poids atomique du carbone, et devrait nécessairement modifier ces nombres.

(1) Annales de Chimie, T. 68, p. 88.

de celle qu'il a fallu ajouter pour lui donner sa plus grande densité : d'où il suit que l'acide à cet état contient 3 atomes d'eau.

M. Persoz (1), en s'appuyant sur des expériences conformes à des considérations qui lui sont particulières, a confirmé cette assertion de M. Berzélius.

L'acide acétique cristallisé est mauvais conducteur de l'électricité : à l'état liquide, un peu d'acide sulfurique augmente sa conductibilité. Suivant M. Becquerel (2), l'acide acétique soumis à un courant électrique est décomposé ; son hydrogène se dégage au pôle négatif, tandis qu'on obtient au pôle positif un mélange d'oxigène, d'oxide de carbone et d'acide carbonique.

L'acide acétique bout à 120°; il est volatil et n'est pas altéré par la distillation; si on le chauffe et qu'on l'approche d'une bougie allumée, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleu pâle en produisant de l'acide carbonique et de l'eau. Si l'on fait passer des vapeurs d'acide acétique à travers un tube chauffé au rouge obscur, elles se décomposent en acétone et acide carbonique; à une température plus élevée on obtient des gaz inflammables et un dépôt de carbone.

§ 2. — De tous les corps simples, celui dont la réaction sur l'acide acétique est la plus remarquable, c'est le chlore ; ce gaz est sans action sur lui à froid et dans l'obscurité; mais d'après les expériences de M. Dumas, si l'on soumet de l'acide acétique hydraté pur à l'action du chlore sec et sous l'influence de la lumière solaire, le vase qui contient le mélange se trouve, au bout de vingt-quatre heures, tapissé de végétations cristallines rhomboëdriques. Si on exposait le mélange à l'action trop directe des rayons solaires, il pourrait y avoir détonation. Il s'est formé des gaz acides carbonique, chlorhydrique et chloroxicarbonique, de l'acide oxalique et une nouvelle combinaison qui porte le nom *d'acide chloracétique*, et dans laquelle tout l'hydrogène de l'acide acétique a été remplacé par du chlore. En faisant abstraction des produits étrangers à la formation de cet acide, on peut représenter la réaction de la manière suivante :

$C^4\,H^6\,O^3 + Cl^{12} = Cl^6\,H^6 + C^4\,Cl^6\,O^3$ acide chloracétique.

Le nouveau produit est déliquescent, mais il peut cristalliser; il fond à 45° ou 46°, bout entre 195° et 200°; sa densité est 1,617 à + 46°; sa vapeur est suffocante et irritante; il rougit le tournesol.

Le brome paraît agir d'une manière analogue ; il n'en est pas de même de l'iode.

Selon M. Boudet, l'acide acétique, à la température de l'ébullition, dissout une assez grande quantité de phosphore dont il retient une partie après son refroidissement.

L'acide acétique fume dans l'air humide dont il attire l'humidité ;

(1) Annales de Chimie et de Physique, T. 63, p. 439.
(2) Traité de l'Électricité et du Magnétisme.

il s'unit facilement avec l'eau, et lorsqu'il est concentré le mélange dégage de la chaleur ; quand on le distille avec de l'eau, il est entraîné par les vapeurs aqueuses, et le résidu est toujours plus acide que le produit de la distillation. Etendu d'eau, l'acide acétique rougit le papier de tournesol.

M. Pelouze (1), étudiant l'influence qu'exerce la présence de l'eau dans certaines réactions chimiques, a fait les observations suivantes. L'acide acétique à un atome d'eau ne rougit pas le papier de tournesol ; il n'exerce aucune action, ni à froid ni à chaud, sur le carbonate de chaux, tandis qu'il dissout très bien la chaux caustique. Les carbonates de potasse, de soude, de plomb, de zinc, de strontiane, de baryte, de magnésie sont décomposés par l'acide avec une lenteur qui croît suivant l'ordre dans lequel ils sont disposés ici. L'eau augmente beaucoup l'énergie de cette action ; l'alcool au contraire ôte à l'acide acétique la propriété de dégager l'acide carbonique. Une solution concentrée de carbonate de potasse, dans laquelle on verse un mélange d'alcool et d'acide acétique, laisse précipiter le sel sans dégagement de gaz. Une dissolution alcoolique d'acétate de potasse, traitée par un courant d'acide carbonique, laisse déposer du carbonate de potasse. Toutes ces réactions si curieuses trouvent leur explication dans les lois de Berthollet.

L'acide sulfurique concentré peut se mêler à l'acide acétique ; mais si l'on vient à chauffer le mélange il noircit en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide nitrique ne paraît pas avoir d'action sur cet acide. L'acide per-iodique, en contact avec l'acide acétique, le transforme en acide formique en mettant à nu de l'iode, et se trouve lui-même changé en acide iodique.

L'acide acétique exerce sur les métaux facilement oxidables la même action que les acides minéraux étendus ; il favorise leur oxidation au contact de l'air : quelques-uns, comme le zinc, le fer, en présence de l'eau qu'ils décomposent, se dissolvent dans cet acide.

Si l'on fait passer un mélange de vapeurs d'acide acétique et d'hydrogène sur de la mousse de platine chauffée à 200° ou 300°, on ne retrouve plus d'acide acétique, et à sa place on obtient de l'éther acétique et de l'eau. Ces observations sont dues à M. Doebereiner. On peut se rendre compte de cette réaction par la formule suivante :

$$2\,(C^4\,H^6\,O^3,\ H^2\,O) + H^8 = (C^4\,H^{10}\,O,\ C^4\,H^6\,O^3) + H^8\,O^4$$

En séparant l'acide acétique au moyen d'une base on peut reproduire l'alcool, et cette opération est une véritable synthèse.

On produit de la même manière de l'éther acétique avec un mélange de vapeurs d'éther hydratique et de gaz oxigène.

$$2\,(C^4\,H^{10}\,O) + O^4 = (C^4\,H^{10}\,O,\ C^4\,O^6\,H^3) + H^4\,O^2$$

La plupart des oxides métalliques se dissolvent dans l'acide acéti-

(1) Annales de Chimie et de Physique, T. 50, p. 314.

que, et forment des sels qui sont presque tous solubles dans l'eau.

Suivant M. Dumas (1), l'acide acétique se décompose entièrement lorsqu'il se trouve à l'état naissant en contact avec une base puissante. Ainsi quand on chauffe légèrement de l'acétate de soude cristallisé avec de la baryte caustique, il se fait une réaction curieuse qui donne naissance à de l'acide carbonique qui s'unit aux bases et à de l'hydrogène protocarboné, ce gaz des marais, que jusqu'alors les chimistes n'avaient pas pu produire. Les éléments d'un atome d'eau prennent part à la réaction.

$$(NaO, C^4H^6O^3 + 6H^2O) + BaO = NaO, CO^2 + BaO, CO^2 + C^2H^8 + 5H^2O.$$

L'acide acétique peut dissoudre un certain nombre de sels ; mais il ne décompose guère que les carbonates, dont il dégage l'acide carbonique.

Aucun réactif ne donne de précipité avec l'acide acétique pur étendu d'eau. On peut le confondre quelquefois avec l'acide formique, mais il ne possède pas comme celui-ci la propriété de réduire avec effervescence le bi-oxide de mercure et les solutions de nitrate d'argent et de protonitrate de mercure en dégageant de l'acide carbonique.

L'acide acétique se mêle en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et les huiles essentielles ; il dissout le camphre, les baumes et certaines résines. Il dissout également bien le gluten, l'albumine et la fibrine.

La décomposition des acétates au moyen du feu est souvent mise en usage pour obtenir l'acide acétique concentré ; mais en même temps elle fait naître un nouveau corps désigné d'abord par le nom d'*esprit pyroacétique* et ensuite par celui d'*acétone*.

C'est ce corps que nous avons vu se présenter plusieurs fois à l'observation des chimistes anciens. Le marquis de Courtanvaux (2) avait remarqué que la dernière portion de la distillation du verdet était seule inflammable. Plus tard les frères Derosne (3), en étudiant les produits de cette distillation, virent que la liqueur la plus riche en acide acétique avait la densité la plus faible : ils en séparèrent une liqueur éthérée plus légère que l'alcool qui ne rougissait pas le papier de tournesol. Chenevix (4) remarqua, en distillant des acétates, que plus la base était irréductible, ou mieux plus elle était susceptible de conserver l'acide carbonique à une température élevée, plus il y avait d'acide décomposé et plus on obtenait d'esprit pyroacétique.

Ce corps a été depuis le sujet de recherches faites par M. Liebig (5) et par M. Dumas (6). Ces deux chimistes ont chacun déter-

(1) Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Décembre 1839.
(2) Journal de Physique. 1754.
(3) Annales de Chimie, T. 63, p. 267.
(4) Annales de Chimie, T. 69, p. 5.
(5) Annales de Chimie et de Physique, T. 49, p. 146.
(6) Annales de Chimie et de Physique, T. 49, p. 208.

miné sa composition ; ils ont vu qu'en lui ajoutant un atome d'acide carbonique on obtenait de l'acide acétique. Sa formation peut donc être ainsi représentée :

$$MO, C^4H^6O^3 = MO, CO^2 + C^3H^6O \text{ acétone.}$$

C'est dans les mêmes circonstances et de la même manière que se forment les corps découverts par M. Bussy (1) dans les produits de la distillation des acides margarique, stéarique, oléique en contact avec une base, et qu'il a désignés par les noms de margarone, stéarone, oléone.

L'acétone est un liquide incolore d'une odeur pénétrante, d'une saveur analogue à celle de la menthe poivrée; sa pesanteur spécifique est 0,7921, et son point d'ébullition est à 56°, 6. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther. C'est à sa présence que le vinaigre radical retiré du verdet doit son odeur particulière.

Le vinaigre de vin diffère de l'acide acétique en ce que, étendu d'une certaine quantité d'eau, il retient en outre tous les sels contenus dans le vin. C'est une petite quantité d'éther acétique qui lui donne l'odeur fraîche et agréable qui le caractérise.

§ 3. — L'acide acétique concentré, considéré sous le rapport médicolégal, est un poison énergique, irritant et capable de causer promptement la mort. Introduit dans l'estomac, il détermine une exsudation sanguine, puis le ramollissement, l'inflammation et quelquefois la perforation des membranes du canal digestif.

Suivant MM. Orfila et Barruel aîné (2), il est facile de constater la présence de cet acide en distillant les liquides extraits de l'estomac ou résultant de son lavage à l'eau dsstillée, à la température d'un bain de chlorure de calcium en solution concentrée.

Le produit de la distillation est liquide, incolore, acide, rougissant le papier de tournesol. Il n'exerce aucune action sur les solutions de nitrate de baryte et de nitrate d'argent ; enfin, saturé par la potasse, il donne à l'évaporation un résidu salin, blanc, d'une saveur piquante, attirant l'humidité de l'air avec avidité, et dans lequel on reconnaît tout de suite l'acétate de potasse.

III.

§ 1er. — Les diverses variétés d'acide acétique répandues dans le commerce peuvent se réduire à quatre : ce sont le vinaigre, l'acide pyroligneux, le vinaigre radical et l'acide acétique cristallisable. Nous allons successivement passer en revue les divers procédés de fabrication de ces acides.

Il n'y a pas encore un siècle que la fabrication du vinaigre était, même pour beaucoup de savants, entourée d'une sorte de mystère.

(1) Annales de Chimie et de Physique, T. 53, p. 398.
(2) Journal de Chimie médicale, T. 7, p. 460.

La corporation des vinaigriers ne recevait pas un membre nouveau dans son sein avant qu'il n'eût subi un long apprentissage et sans lui avoir fait promettre sous la foi du serment de ne révéler à personne les procédés de la profession ; de sorte qu'on avait généralement admis pour désigner une chose inconnue cette expression proverbiale : *c'est le secret des vinaigriers.*

Cependant un grand nombre de familles se contentaient de garder dans un lieu dont la température fût un peu élevée un petit baril toujours à moitié plein de vinaigre dans lequel on ajoutait du vin à mesure qu'on était obligé de le vider. Il était même assez ordinairement d'usage de se prêter de famille à famille *la mère de vinaigre* pour commencer l'acétification dans un de ces barils.

D'après tout ce que nous avons dit, les conditions essentielles pour l'acétification d'une liqueur alcoolique consistent dans le contact de l'air à un certain degré de température et dans la présence d'un corps pouvant facilement se décomposer.

Le procédé de fabrication du vinaigre le plus anciennement décrit se trouve dans les ouvrages de Glauber, qui le donne comme déjà usité en France, et conseille à ses compatriotes de le mettre en usage pour tirer parti des lies de vin. Voici en quoi il consistait.

On soumettait à la presse, de manière à les exprimer le plus possible, les lies renfermées dans des sacs de toile et préalablement délayées avec du vin, lorsqu'elles étaient trop épaisses. Dans un tonneau défoncé supérieurement et placé verticalement sur un chantier, on mettait des rafles nouvellement exprimées, supportées par une claie disposée un peu au dessus de son fond. Le tonneau étant couvert, on attendait qu'il se développât dans l'intérieur de ces rafles assez de chaleur pour qu'elle fût bien sensible à la main ; alors on y versait jusqu'à couvrir les rafles du vin exprimé des lies, puis on fermait le tonneau. Quand la chaleur était diminuée on versait ce vin sur un nouveau tonneau établi et échauffé comme le premier, et lorsque la chaleur était revenue dans celui-ci on y reversait le vin. On le changeait ainsi de tonneau alternativement, jusqu'à ce qu'il fût transformé en vinaigre, ce qui arrivait au bout de deux ou trois semaines. Alors on pouvait verser de nouveau vin sur les rafles échauffées comme la première fois. Pendant l'hiver il était nécessaire de chauffer l'atelier.

Le procédé donné par Boerhaave diffère de celui-ci en ce que, sans employer précisément du vin retiré des lies, il distribuait ce vin dans deux tonneaux contenant des rafles comme les précédents, de sorte que l'un en fût complétement rempli tandis que l'autre ne devait l'être qu'à moitié. L'acétification commençait d'abord dans celui-ci ; on la retardait en l'emplissant de vin pris dans le premier tonneau, qui s'acétifiait à son tour. On remplissait celui-ci avec le mélange du second tonneau, et on continuait ainsi à les remplir et à

les vider tour à tour jusqu'à ce que tout le vin fût converti en vinaigre.

Il est assez remarquable que M. Aubergier de Clermont, dans le travail que nous avons cité plus haut, semble préférer le procédé de Boerhaave à celui pratiqué à Orléans. Il est vrai qu'il conseille de le modifier en n'employant qu'un tonneau et versant chaque jour à la surface une certaine quantité de vin tiré de la partie inférieure. N'est-il pas évident qu'on doit perdre dans ce procédé une grande proportion d'alcool et d'acide acétique par l'évaporation?

On trouve dans le Dictionnaire des Arts et Métiers de l'abbé Jaubert un procédé qui consistait, comme le premier, à employer le vin exprimé des lies. On le mettait dans un local échauffé, contenu dans des tonneaux d'un muid et demi, dont on laissait la bonde ouverte. Si l'acétification était trop lente, on l'accélérait soit en y versant du vin bouillant, soit en ajoutant une espèce de pain aromatique nommé *pain des vinaigriers*, dans la composition duquel il entrait du poivre cubèbes, du gingembre, du poivre long, du poivre blanc, du piment. Si elle était trop vive, on la ralentissait en y versant du vin froid non acétifié. Le vinaigre obtenu par ce procédé était souvent trouble; on le clarifiait en le faisant passer sur des *rapés :* on appelait ainsi des copeaux de bois de hêtre que l'on mettait dans un tonneau, et sur lesquels on versait le vinaigre. Le contact de ces copeaux facilitait la précipitation des matières étrangères et clarifiait la liqueur. Les vinaigriers d'alors préféraient surtout les rapés qui avaient servi aux marchands de vin à clarifier l'eau-de-vie.

Nous ne rapporterons pas toutes les méthodes décrites par Demachy dans l'Art du vinaigrier, et tout de suite nous allons passer au procédé usité à Orléans.

Ce procédé n'est autre chose que le premier que nous avons donné comme pratiqué autrefois dans les familles, mais étendu sur une plus grande échelle. (1)

On établit autour d'un local bien clos appelé *vinaigrerie*, et toujours chauffé à 25°, des tonneaux de la capacité de 230 litres à peu près, auxquels on donne le nom de *vaisseaux-mères*. Ils sont disposés sur trois ou quatre rangs les uns au dessus des autres au moyen de traverses, et portent à la partie supérieure du fond antérieur deux trous dont l'un d'un diamètre de 54 millimètres sert à charger le vaisseau et à retirer le vinaigre, et l'autre beaucoup plus petit donne issue à l'air. Ils doivent toujours être à moitié plein de vinaigre.

Dans un étage supérieur placé au dessus de la vinaigrerie se trouve une cuve fermée qui peut contenir de douze à quinze pièces de vin.

---

(1) Nous devons une partie des détails qui suivent à l'obligeance de M. Rigault fils, d'Orléans, qui fait dans cette ville un commerce de vinaigre fort étendu.

L'intérieur de la cuve est rempli de copeaux de hêtre pressés. C'est par une ouverture placée au centre du fond supérieur qu'on verse sur ces copeaux, afin de le clarifier, le vin monté dans cet étage à l'aide d'une grue ou d'une poulie. Cette première opération en même temps qu'elle mélange les différentes sortes de vin et qu'elle le clarifie, le dispose déjà à l'acétification.

On verse dans chaque tonneau un broc de dix litres de ce vin éclairci, qui se trouve acétifié en huit ou dix jours, suivant la qualité du vin et la force des mères. Au bout de ce temps on retire un broc de vinaigre pour remettre un broc de vin, et ainsi de suite. On s'assure de la marche de l'acétification en plongeant dans le tonneau un bâton blanc recourbé à son extrémité. Si en le retirant horizontalement il se trouve couvert d'une écume blanche et épaisse appelée *travail*, l'opération est terminée ; elle languit au contraire si le travail est rouge au lieu d'être blanc et perlé. Alors on cherche à accélérer l'opération, soit en y ajoutant du vin, soit en chauffant davantage l'atelier.

Lorsque l'on monte une vinaigrerie de vaisseaux neufs, ceux-ci étant bien lavés on y verse environ un tiers de bon vinaigre, qui devient alors la vraie *mère* du vinaigre. Quand la quantité de lie et de tartre qui se dépose est devenue trop considérable et entrave l'acétification, on est obligé de vider le tonneau pour enlever le résidu, et on le remonte avec du nouveau vinaigre : mais cette opération n'est nécessaire que tous les huit ou dix ans. Quelquefois pourtant l'acétification semble se ralentir et même s'arrêter, sans qu'on en connaisse la cause, dans certains tonneaux désignés pour cela par le nom de *paresseux;* dans ce cas on est obligé de les remonter à neuf.

L'art du vinaigrier consiste surtout dans le bon choix des vins, car on retrouve dans le vinaigre une partie des qualités du vin; et nous savons que plus ils sont alcooliques, plus ils sont riches en acide acétique.

La production du vinaigre au moyen de la bière, du cidre, du poiré, repose sur les mêmes principes, et la fabrication est la même. Comme ces liqueurs contiennent beaucoup de matières aisément altérables, leur transformation en acide acétique est facile et trop souvent spontanée. Cependant on ne doit pas mettre de houblon dans la bière destinée à l'acétification.

Plusieurs autres procédés sont mis en usage en Angleterre et en Allemagne. Ils sont tous fondés sur le même principe: c'est de faire présenter à l'alcool, dans des conditions favorables à l'acétification, une grande surface au contact de l'air. Nous donnerons seulement celui de M. Schusenbach, qui paraît avoir été décrit avant lui par Dingler.

On ajoute 1/1000 de ferment, de vinaigre, de miel ou de moût de bière à un mélange de 1 partie d'alcool à 80 centièmes avec 4 à 6 parties d'eau.

On verse ce mélange goutte à goutte à la partie supérieure d'un tonneau assez élevé percé de trous en haut et à la partie moyenne pour donner à l'air une libre circulation et dans lequel on a préalablement pressé des copeaux de hêtre rouge imbibés d'un vinaigre très fort. Le mélange versé pour la première fois doit avoir une température de 24° à 28°, température qui dans l'intérieur du tonneau ne tarde pas à s'élever jusqu'à 38° ou 40° et doit persister ainsi jusqu'à la fin de l'opération. Au bout de 24 à 36 heures, et lorsque la liqueur a traversé le tonneau trois à quatre fois, tout l'alcool est converti en acide acétique.

On augmente singulièrement les avantages de ce procédé en faisant entrer dans la partie supérieure du tonneau un vase de même forme que lui qui descend à peu près jusqu'au sixième de sa hauteur. Ce vase porte un fond percé de petits trous à travers lesquels on fait passer des ficelles nouées à une de leurs extrémités pour les empêcher de tomber dans le tonneau. Le liquide versé sur le vase se distribue uniformément et goutte à goutte sur les copeaux au moyen des ficelles. L'air qui arrive par des ouvertures situées à la partie moyenne s'échappe par des tubes placés en haut du tonneau; il est assez désoxigéné pour éteindre une bougie enflammée. Il suffit de faire passer deux fois seulement une liqueur alcoolique à travers ce tonneau pour la changer totalement en vinaigre.

Ne pourrait-on pas établir un système de tonneaux disposés de telle sorte qu'une liqueur versée dans le premier s'écoulât directement dans un second, et même dans un troisième tonneau, si cela était nécessaire, de manière que, transformée tout de suite en acide acétique, elle pût donner immédiatement une source constante de vinaigre ?

On conçoit que cet appareil puisse servir à l'acétification de toutes les liqueurs alcooliques telles que le vin, la bière, le cidre ; mais dans ce cas il faut souvent nettoyer l'intérieur des tonneaux.

M. Liebig, en rapportant ce procédé, fait observer que si la quantité d'oxigène fournie par l'air qui circule dans le tonneau n'est pas assez grande pour convertir à l'instant tout l'alcool en acide acétique, mais en transforme une certaine quantité en aldéhyde, une partie de cette substance, en vertu de sa volatilité, peut s'échapper avec l'air désoxigéné, et alors on perd une proportion d'alcool équivalente à l'aldéhyde qui s'est ainsi trouvée entraînée.

Il suffit souvent, pour empêcher l'acétification de l'alcool, de la présence de certaines matières aromatiques, d'huiles essentielles et d'acide pyroligneux en très petite quantité.

§ 2. — C'est par un ingénieur français, nommé Lebon, que furent tentés les premiers essais en grand de la distillation du bois. Plus tard les frères Mollerat établirent à Pellersy près de Nuits, dans le département de la Côte-d'Or, une fabrique d'acide pyroligneux, et depuis

cette époque cette industrie n'a pas cessé d'acquérir chaque jour de plus en plus d'importance.

Les produits de la distillation du bois consistent dans le résidu fixe de l'opération, qui n'est autre chose que du charbon semblable à celui qui est employé tous les jours dans les arts ou dans l'économie domestique, et dans les matières volatiles, qui sont un mélange d'acide acétique et de substances pyrogénées dont la composition est fort complexe et auxquelles, par analogie, on donne le nom de goudron.

100 parties de bois donnent, par la distillation, de 20 à 25 parties de charbon, tandis que par le procédé usité dans les forêts pour la carbonisation on n'en obtient que 15 à 18 parties.

Les tentatives faites jusqu'ici pour tirer parti du goudron n'ont pas donné des résultats bien avantageux. Quelques fabricants l'emploient comme matière combustible et s'en servent pour en imprégner de la tourbe.

Voyons d'abord comment se fait cette distillation du bois, puis nous dirons comment on purifie l'acide acétique impur obtenu.

On emploie pour cette opération de grands vases cylindriques en tôle rivée, qui font l'office de cornue et qui peuvent contenir environ un demi-décastère de bois, placé régulièrement et verticalement. A la partie supérieure et latérale se trouve un petit cylindre horizontal également en tôle ; c'est le col de la cornue. Le vase est fermé par un couvercle aussi en tôle que l'on fixe avec des clavettes et qu'on lute avec de la terre à four délayée.

A l'aide d'une grue puissante, on place ce vase dans un fourneau de même forme que l'on recouvre exactement avec un tourteau construit en maçonnerie. Alors on chauffe peu à peu le vase ; à mesure que l'humidité du bois s'évapore, on voit se dégager par le cylindre latéral une vapeur qui ne tarde pas à devenir fuligineuse. On adapte à ce cylindre une allonge qui communique avec l'appareil condensateur.

Cet appareil, établi suivant les convenances des localités, se compose le plus souvent de trois longs cylindres légèrement inclinés en sens contraire, communiquant ensemble et disposés l'un au dessus de l'autre pour ménager l'espace, de manière que les vapeurs à condenser soient forcées de les traverser dans toute leur longueur. Ces conduits sont enveloppés chacun d'un autre cylindre d'un plus grand diamètre qui leur sert d'enveloppe comme un manchon ; ceux-ci, exactement fermés, communiquent également entre eux, et sont destinés à contenir l'eau qui doit refroidir les vapeurs. L'eau froide, fournie par un réservoir, est amenée sans interruption par un long tube à la partie la plus inférieure de l'appareil ; elle parcourt l'espace qui sépare les deux cylindres ; à mesure qu'elle refroidit les vapeurs, elle s'échauffe, gagne la partie supérieure, d'où elle s'échappe par un tube qui sert de déversoir.

L'extrémité la plus basse du cylindre inférieur se termine par un conduit en briques enfoui dans le sol et auquel est adapté un tuyau recourbé qui plonge dans une citerne où il verse les produits liquides; celle-ci se décharge dans un plus grand réservoir au moyen d'une rigole.

Comme le tube recourbé qui termine l'appareil condensateur plonge dans le liquide, il empêche toute espèce de communication avec l'intérieur. Les gaz qui se dégagent pendant l'opération sont ramenés au moyen de tuyaux adaptés aux cylindres jusqu'au dessous du cendrier, où ils s'échappent par un orifice en forme d'arrosoir. On enflamme ces gaz, dont on règle le dégagement avec un robinet, et la chaleur qu'ils produisent dispense d'employer toute autre sorte de combustible.

On élève la température jusqu'à faire rougir le vase. On reconnaît que l'opération est terminée lorsque la flamme du gaz, qui d'abord était d'un rouge jaunâtre et ensuite bleue, est devenue tout à fait blanche ; l'opération a duré environ huit heures.

Alors on délute l'allonge, on ferme le cylindre latéral du vase avec une plaque de tôle garnie de terre à four, puis, au moyen de la grue, on enlève le vase et on le remplace par un autre disposé d'avance.

C'est le produit aqueux de cette distillation que l'on désigne plus spécialement par la nom d'acide pyroligneux. Les matières pyrogénées qui le souillent se trouvent soit à l'état de dissolution, soit à l'état de mélange. Le repos suffit pour séparer celles-ci.

L'acide pyroligneux ayant déjà subi ce commencement de purification est mis dans de grandes chaudières de fonte, où on opère sa saturation au moyen soit de la chaux, soit de la craie. Une grande quantité de goudron vient nager à la surface, on l'enlève à l'aide d'écumoires.

On décante l'acétate de chaux formé et on le fait évaporer jusqu'à ce qu'il marque 15° à l'aréomètre; alors on le mélange avec une dissolution concentrée de sulfate de soude, il se précipite du sulfate de chaux et la liqueur contient de l'acétate de soude; on lave, s'il y a lieu, le précipité. On évapore à 27° ou 28° l'acétate de soude ainsi obtenu, et on le fait cristalliser. On soumet les eaux mères à des évaporations et des cristallisations successives, jusqu'à ce qu'elles cessent de donner des cristaux, alors on les dessèche et on les brûle pour en retirer la soude.

Les cristaux d'acétate de soude sont soumis à une sorte de torréfaction qui achève de les débarrasser des dernières parties de goudron qu'ils pourraient encore contenir Pour cette purification, on chauffe le sel dans de grandes chaudières en fonte très évasées et peu profondes ; on remue la matière pendant tout le temps que dure l'opération, qui n'est terminée que quand tout l'acétate est liquéfié, et que la fusion est tranquille. L'acétate de soude soumis ensuite à une seconde cristallisation est sensiblement pur.

Pour décomposer l'acétate de soude, on le met dans une chaudière avec la quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire, et on laisse réagir pendant quelque temps; il se dépose peu à peu une grande quantité de sulfate de soude, et l'acide acétique est mis en liberté; on le sépare par décantation du sulfate qui s'est déposé, et par distillation de celui qu'il peut retenir dissous.

Dans certaines fabriques on fait cette distillation dans des espèces d'alambics en cuivre semblables à ceux que les distillateurs appellent *alambics à col de cygne*; seulement le tuyau recourbé qui conduit les vapeurs acides dans le réfrigérant, ce réfrigérant lui-même et les récipients sont en argent. On obtient ainsi un produit qui est l'acide pyroligneux proprement dit. On met à part les résidus de cette opération, que l'on réunit plusieurs ensemble dans une grande cornue de verre; la distillation de ces résidus, faite au bain de sable, donne directement de l'acide acétique cristallisable.

Ce procédé de purification de l'acide pyroligneux est long et dispendieux; on a bien des fois, sans succès, cherché à le simplifier.

M. Stolze emploie un autre moyen qu'il assure donner un très bon résultat. Il consiste à distiller à siccité l'acide pyroligneux, à traiter le produit, à l'aide de la chaleur, soit avec du peroxide de manganèse pulvérisé auquel on ajoute plus tard du charbon en poudre, soit avec de l'acide sulfurique seul ou un mélange de cet acide et de peroxide de manganèse, soit avec un autre mélange de sel marin, de peroxide de manganèse et d'acide sulfurique; ces matières décomposent les substances pyrogenées, et l'on peut obtenir l'acide pyroligneux à l'état de pureté.

Suivant ce chimiste, le bois de toutes les espèces d'arbres, lessivé et dépouillé de toutes les substances solubles, donne à la distillation la même quantité de liquide, mais celui-ci contient des quantités différentes d'acide acétique. Voici d'après ses données un tableau des produits de différents bois.

100 PARTIES DE BOIS SÉCHÉ A L'AIR DONNENT	Acide Pyroligneux.	Dont 480 gr. saturent tant de carbonate de potasse en gr.	Huile Empyreumatique.	Charbon.
Bouleau, *Betula alba.*	45	55	8,60	24,4
Hêtre, *Fagus sylvatica.*	44	54	9,55	24,6
Chêne, *Quercus robur.*	43	50	9,06	26,2
Frêne, *Fraxinus excelsior.*	46,8	44	8,80	22,1
Peuplier blanc, *Populus alba.*	45,8	39	8,05	23,4
Prunier sauvage, *Prunus padus.*	45,75	37	10,35	21,6
Genevrier, *Juniperus communis.*	45,8	29	10,75	22,7
Sapin, *Pinus abies,*	41,1	29	13,70	21,2
Pin, *Pinus sylvestris.*	42,4	28	11, 8	21,5

§ 3.—La préparation du vinaigre radical est fondée sur la distilla-

tion immédiate de l'acétate de cuivre ou verdet cristallisé. On a cherché souvent à la modifier et même à y suppléer, mais on n'est parvenu par aucun des procédés indiqués à obtenir un produit qui fût identique avec l'acide retiré du verdet, et présentât l'odeur et les propriétés pour lesquelles on le recherche.

L'appareil dont on se sert pour obtenir le vinaigre radical se compose d'une cornue de grès recouverte d'un lut de terre à poterie, placée dans un fourneau à réverbère muni de son dôme, et à laquelle, au moyen d'une allonge, on adapte deux ou plusieurs ballons à tubulures opposées. Le dernier ballon est à tubulure latérale, et porte un tube de Welter à double branche, dont la plus courte part du ballon et la plus longue plonge dans un flacon contenant de l'acide acétique.

Les ballons doivent être placés dans des vases pleins d'eau et couverts de linges mouillés, de manière à pouvoir être refroidis facilement par un courant d'eau versée à la surface. On lute les jointures au lut gras, que l'on recouvre de lut de blancs d'œufs et de chaux. Les luts étant bien secs, on chauffe d'abord doucement la cornue, et on augmente progressivement la température jusqu'à ce que les gouttes commencent à se succéder assez rapidement au col de la cornue. Le dégagement du gaz qui se fait dans le dernier flacon sert à diriger l'opération, et indique s'il faut ralentir ou augmenter le feu.

Les premiers produits sont incolores, et contiennent beaucoup d'eau; les autres, plus riches en acide acétique, contiennent en outre de l'acétate de cuivre, qui s'est sublimé à la partie supérieure de la cornue et que les vapeurs acides ont entraîné. Il faut augmenter l'intensité du feu lorsque l'opération touche à sa fin : elle est terminée lorsqu'il ne se dégage plus rien. On ne délute la cornue que quand elle est froide. On obtient environ en acide la moitié du poids de l'acétate employé.

Pour débarrasser l'acide acétique obtenu de l'acétate de cuivre qui le colore en vert, on le rectifie par une seconde distillation qu'on ne doit pas pousser jusqu'au bout. En divisant le produit en trois portions, la première est la plus faible; la troisième donne un acide plus concentré. On est dans l'habitude, pour l'usage de la pharmacie, de mélanger ces produits; ce qui donne un acide qui marque de 10 à 11° à l'aréomètre de Baumé.

§ 4.—Le procédé qui paraît présenter le plus d'avantages pour obtenir l'acide acétique cristallisable a été indiqué par M. Sebille Auger (1). Il est aussi fondé, comme dans les fabriques d'acide pyroligneux, sur la décomposition de l'acétate de soude par l'acide sulfurique. Ce sel doit être purifié par deux ou trois cristallisations, desséché dans une chaudière de fonte, en évitant de le fondre, pul-

(1) Journal de Chimie médicale, T. 8.

vérisé, séché de nouveau et passé dans un tamis de crin. On en introduit 3 k dans une cornue de 6 à 7 litres que l'on fixe au moyen d'un triangle dans un fourneau à réverbère; on adapte à la cornue une allonge et un ballon tubulé à pointe, que l'on fixe également. On lute toutes les joitures avec soin, et l'on couvre le col de la cornue d'une plaque de tôle pour le préserver d'une trop forte chaleur.

On emploie 9^{k}, 7 d'acide sulfurique que l'on fait bouillir pendant quelques instants afin de le dépouiller de l'acide nitrique qu'il pourrait contenir; on le laisse refroidir jusqu'à + 50°, et on le verse dans la cornue. Il se fait une vive réaction, et il se produit beaucoup de chaleur : un tiers de l'acide environ passe à la distillation. On chauffe avec précaution pour éviter les soubresauts, et l'opération est terminée quand tout le sel de la cornue est en fusion.

On rectifie le produit sur un peu d'acétate de soude desséché, qui retient l'acide sulfurique qui a pu se trouver entraîné pendant l'opération. On met à part le premier tiers de cette distillation, qui est plus faible, et on expose dans un vase parfaitement fermé les deux derniers tiers, qui sont plus concentrés, à une température de —4° à —5°. Une partie de l'acide acétique se congèle ; on sépare les cristaux de la liqueur plus étendue; on les fait égoutter, puis on les liquéfie pour les congeler de nouveau, et on les égoutte encore.

M. Sebille-Auger dit avoir obtenu par ce procédé un produit qui cristallise à + 22° et qui bout à + 119°. Mais le plus souvent cet acide acétique se liquéfie à + 17° et bout à + 120°.

Enfin, pour obtenir l'acide acétique aussi pur que possible, on distille avec les mêmes précautions un mélange de seize parties d'acétate de plomb cristallisé, et de neuf parties d'acide sulfurique concentré. Comme il se fait toujours un peu d'acide sulfureux, on rectifie le produit sur du peroxide de manganèse ou de plomb.

IV.

§ 1er — L'emploi de l'acide acétique est aussi ancien qu'universellement répandu. Les soldats romains, en campagne, faisaient usage d'une boisson appelée *posca*, qui n'était autre chose que de l'eau vinaigrée. Hérodote, et après lui Pline, font mention d'une liqueur acide nommée *cedria*, employée dans les embaumements, obtenue par la combustion de certains arbres résineux, et qui paraît être de l'acide pyroligneux.

Le vinaigre est mis en usage, dans l'économie domestique, et comme assaisonnement, et comme moyen de conservation de certains aliments

Dans l'industrie, l'acide acétique est d'un emploi journalier, et ses usages sont fort importants. Dans la fabrication du vert de gris, du verdet cristallisé et du vert de Schweinfurt, dans la fabrication du sel de saturne et du blanc de céruse, il est indispensable. Dans l'art

de la teinture il sert à préparer l'acétate d'alumine et l'acétate de fer : quelquefois il est employé comme mordant.

§ 2. — L'acide acétique entre dans la composition d'un grand nombre de préparations pharmaceutiques. Il fait la base d'un genre de médicaments que MM. Beral et Chéreau désignent par le nom *d'acétolés*, MM. Henry et Guibourt par celui *d'oxéolés*, et auxquels le Codex de 1837 a conservé le nom de *vinaigres médicinaux*.

Comme la qualité des produits pharmaceutiques dépend du choix des substances employées à leur préparation, il est souvent important de s'assurer de la pureté du vinaigre et de la force de l'acide acétique.

L'acide retiré du bois, les vinaigres de bière, de cidre et de poiré pourraient être confondus avec le vinaigre de vin. On les reconnaît facilement à leur odeur et à leur saveur, et si l'on évapore ces derniers on n'obtient qu'un extrait mou, d'une saveur salée et peu acide dans lequel on ne trouve aucune trace de bitartrate de potasse.

Il arrive quelquefois qu'on ajoute au vinaigre des acides minéraux pour augmenter sa force, et des substances âcres et végétales pour lui donner plus de saveur piquante. Il n'est pas difficile de découvrir ces sophistications et de démasquer ces sortes de fraudes.

Suivant M. Kuehne, la présence d'un acide minéral, même en petite quantité, dans du vinaigre, trouble la solution de sulfate d'antimoine et de potasse.

On retrouve l'acide sulfurique en évaporant à une douce chaleur le vinaigre suspect dans une capsule de porcelaine. On traite le résidu par cinq à six fois son volume d'alcool ; la liqueur est étendue d'eau, filtrée, chauffée pour chasser l'alcool, et additionnée de chlorure de barium ; elle laisse déposer un précipité blanc de sulfate de baryte insoluble dans l'acide nitrique.

L'acide nitrique peut se reconnaître, soit au moyen de la dissolution de proto-sulfate de fer dans l'acide sulfurique concentré, soit en chauffant le vinaigre avec un peu de solution de sulfate d'indigotine. En évaporant à siccité on obtiendrait un résidu qui fuse sur les charbons. Cette altération est fort rare.

Pour démontrer la présence de l'acide chlorhydrique on distille le vinaigre à une douce chaleur, et l'on essaie le produit de la distillation par le nitrate d'argent. Il se fait un précipité blanc, caillebotté de chlorure d'argent, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique, et qui se colore au contact de la lumière.

La présence des substances âcres ajoutées à dessein au vinaigre se reconnaît à sa saveur, qui laisse à la dégustation un arrière goût brûlant au palais et à la gorge. Cette saveur devient encore plus apparente si l'on sature l'acide.

M. Chevallier (1), dans un mémoire où nous trouvons tous ces

(1) Journal de Chimie médicale, 2ᵉ série, t. 2, p. 465.

procédés, dit avoir analysé cent vingt échantillons de vinaigre achetés dans le commerce : il en a trouvé quatre-vingt-dix-sept de vinaigre pur; dix-sept contenaient de l'acide sulfurique, trois avaient été additionnés de substances âcres, et trois indiquaient la présence de petites quantités de cuivre et de plomb provenant des vases dans lesquels ils avaient été conservés.

La saturation est le meilleur et même le seul moyen de s'assurer de la force véritable du vinaigre. M. Soubeiran a reconnu que cent parties de bon vinaigre d'Orléans saturent dix parties de carbonate de potasse pur et sec. D'après M. Chevallier, les vinaigres de bonne qualité exigent pour leur saturation sept à huit pour cent de leur poids de carbonate de soude sec, tandis que ceux réputés de qualité médiocre n'ont besoin pour être saturés que de cinq à six pour cent du même sel.

Pour faire ces essais on met dans une capsule de porcelaine une quantité connue de vinaigre coloré par un peu de teinture de tournesol. On projette peu à peu du carbonate de soude ou de potasse sec que l'on tient renfermé dans un flacon taré. On reconnaît à la couleur bleue du vinaigre que la saturation est effectuée; alors on pèse le flacon, et la différence du poids indique la quantité de carbonate employé. M. Berzélius conseille de se servir d'ammoniaque caustique pour cette saturation.

On pourrait arriver plus exactement à cette appréciation en employant des liqueurs titrées de carbonate de potasse ou de soude. On sait par expérience que cent parties d'acide acétique hydraté à un atome d'eau saturent 114,64 de carbonate de potasse et 88,31 de carbonate de soude. Supposons que l'on ait une liqueur contenant vingt-cinq pour cent de carbonate soude sec, et que cent parties de vinaigre ou d'acide acétique étendu saturent 80 parties de cette solution. On devra d'abord chercher quelle quantité de carbonate de soude contiennent quatre-vingts parties saturées de la solution : ce que l'on trouve au moyen de la proportion suivante :

$$100 : 25 :: 80 : x \qquad x = \frac{25 \times 80}{100} = 20.$$

D'où il résulte que les cent parties de la liqueur essayée ont saturé vingt parties de carbonate de soude sel. On arrive à connaître la quantité d'acide acétique pur contenu dans la liqueur par une nouvelle proportion.

$$88,31 : 100 :: 20 : x \qquad x = \frac{100 \times 20}{88,31} = 22,65,$$

Le nombre 22,65 représente la quantité d'acide acétique pur, c'est à dire à un atome d'eau contenu dans les cent parties de la liqueur essayée.

§ 3. — La première préparation pharmaceutique dont nous ayons à nous occuper est celle du vinaigre distillé. Elle se fait en mettant du vinaigre de vin dans une cornue de verre : on distille au bain de sable, de manière à ne retirer que les trois quarts de l'acide employé.

On a proposé de mélanger au vinaigre du charbon en poudre afin de pouvoir pousser plus loin l'opération. Le Codex conseille d'ajouter au résidu un volume d'eau égal au sien, et de continuer la distillation jusqu'à ce que la totalité du produit soit égale au volume du vinaigre employé. M. Soubeiran dit s'être assuré que le nouveau produit est plus faible que le premier, et d'une odeur désagréable. Il ne doit pas lui être mélangé, mais on peut le réserver pour quelque autre usage.

C'est toujours du vinaigre de vin que l'on doit employer dans la préparation des vinaigres médicinaux. L'acide acétique en contact avec les substances végétales dissout bien les huiles essentielles et les matières résineuses : souvent il modifie la nature de certaines substances. On prétend qu'il corrige l'âcreté de la scille et du colchique.

Le mode de préparation est le même pour le plus grand nombre des vinaigres médicinaux simples. Il consiste à faire macérer pendant huit jours une partie de la substance dans douze parties de vinaigre de vin. C'est ainsi qu'on prépare les vinaigres de

Roses,
Sureau,
Romarin,
Lavande,
Sauge,
Estragon,
Œillet,
Ellébore,
Ail.

On fait macérer pendant quinze jours les vinaigres de scille et de colchique.

Le vinaigre camphré se prépare en faisant dissoudre une partie de camphre en poudre dans quarante parties de vinaigre fort.

Pour obtenir le vinaigre framboisé on fait macérer pendant quinze jours trois parties de framboises dans deux parties de vinaigre ; on passe avec expression et l'on filtre. Le produit sert à préparer un sirop qui se fait par simple solution du sucre.

Le vinaigre mêlé avec deux fois son poids de miel blanc et cuit en consistance de sirop constitue l'oximel simple. En employant dans les mêmes proportions les vinaigres de colchique et de scille on obtient les oximels colchique et scillitique.

Le vinaigre chalybé se prépare en mettant en contact du vinaigre de vin avec de la limaille de fer pendant le même temps et dans les mêmes proportions que les vinaigres médicinaux dans lesquels il entre des substances végétales.

Le vinaigre employé comme véhicule des principes de l'opium peut, outre la morphine et la codéine, dissoudre la narcotine, les matières huileuses et résineuses et les matières colorantes. On croit qu'il atténue la propriété vireuse de l'opium. On trouve dans le Codex une teinture acétique d'opium dont voici les proportions :

VINAIGRE D'OPIUM.

Opium choisi.	. . . .	1
Vinaigre très fort.	. . . .	6
Alcool à 80 cent.	. . . .	4

On divise l'opium dans le vinaigre, on ajoute l'alcool, on laisse macérer pendant huit ou dix jours, on passe avec expression et l'on filtre au papier. Cette teinture contient les principes solubles du dixième de son poids d'opium.

Les vinaigres médicinaux composés sont ordinairement des préparations antiseptiques. Les plus connues sont le vinaigre anglais et le vinaigre des quatre voleurs, dont les recettes sont si nombreuses qu'elles varient avec chaque formulaire.

Le vinaigre entre encore dans beaucoup de préparations ; il dissout les gommes-résines dont sont composées les pilules de Bontius. On l'employait autrefois pour dissoudre l'oxide rouge de mercure qui faisait partie des pilules ou dragées de Keyser : il est également usité dans la préparation de l'onguent nutritum.

L'acide acétique fait partie de la composition de tous les acétates. Les plus fréquemment employés en médecine sont :

Les acétates d'ammoniaque,
— plomb,
— cuivre,
— mercure,
— fer,
— zinc,
— soude,
— potasse,
— morphine,
— quinine.

L'acétate d'ammoniaque se préparait autrefois sous le nom d'esprit de Mindererus, en faisant dissoudre le sel volatil de la distillation de la corne de cerf dans du vinaigre distillé. On emploie aujourd'hui de l'acide acétique à 3° que l'on fait chauffer légèrement, et auquel on ajoute peu à peu du carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il y en ait un faible excès reconnaissable à l'odorat. On doit conserver cette liqueur dans un flacon bien bouché.

C'est en faisant dissoudre de la litharge dans du vinaigre qu'on a longtemps préparé l'extrait de saturne ou sous-acétate de plomb liquide. On l'obtient maintenant en chauffant dans une bassine trois parties d'acétate de plomb, neuf parties d'eau distillée, une partie de litharge en poudre fine, jusqu'à ce que l'oxide soit dissous et que la liqueur marque 30° à l'aréomètre. On pourrait faire cette préparation à froid en n'employant que huit parties d'eau.

Des deux acétates de mercure, l'acétate de protoxide seul est em-

ployé en pharmacie; on l'obtient en faisant dissoudre des cristaux de protonitrate de mercure dans de l'eau acidulée d'acide nitrique. On verse dans cette liqueur jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité une solution d'acétate de soude marquant 15° à l'aréomètre. Il faut ajouter un faible excès d'acétate de soude pour être certain qu'il ne reste plus de sel mercuriel dans la liqueur. On lave à l'eau froide le précipité qui s'est formé, et on le fait sécher à l'abri de la lumière.

L'acétate de potasse se préparait autrefois dans les pharmacies avec le carbonate de potasse et le vinaigre distillé; mais comme dans la distillation l'acide acétique entraîne une petite quantité d'une matière organique qui lui est étrangère, on n'obtenait le sel parfaitement blanc qu'en le faisant fondre sur le feu dans une bassine d'argent, ce qui le rendait quelquefois légèrement alcalin.

La Société de Pharmacie de Paris jugea utile de mettre au concours cette question : trouver le moyen de préparer l'acétate de potasse blanc et saturé sans employer la fusion. MM. Bernouilly et Fremy conseillèrent l'emploi du charbon végétal, et plus tard M. Figuier y substitua celui du charbon animal. Avec de l'acide acétique pur on obtient un produit très blanc, et le Codex de 1837 ne conseille pas l'usage du charbon.

Pour obtenir l'acétate de potasse on fait dissoudre dans de l'eau distillée du carbonate de potasse purifié, et l'on verse peu à peu cette dissolution dans de l'acide acétique à 3° ou 4°. On fait évaporer la liqueur dans une bassine d'argent, et s'il y a lieu on la décolore par un peu de charbon animal que l'on fait bouillir pendant quelques minutes; on filtre et l'on continue l'évaporation en ayant soin de tenir constamment la liqueur légèrement acide. Quand la solution est arrivée à un certain degré de concentration, il se fait à sa surface une pellicule mince, boursoufflée que l'on repousse avec une spatule d'argent sur le côté de la bassine jusqu'à ce que tout le liquide ait été évaporé. On chauffe encore un peu l'acétate de potasse en le remuant doucement, et on l'enferme encore chaud dans des flacons que l'on bouche aussitôt hermétiquement.

Une préparation remarquable dans laquelle il entre encore du vinaigre est celle qui a porté longtemps le nom d'Onguent Ægyptiac, à laquelle MM. Henry et Guibourt ont donné celui d'oximellite de cuivre, et que le dernier Codex désigne par celui de miel escharotique.

Voici les proportions des substances qui entrent dans sa composition :

MIEL ESCHAROTIQUE.

Miel blanc.	14
Vinaigre fort.	7
Verdet pulvérisé.	5

On mélange toutes ces matières dans une bassine de cuivre d'une grande capacité, et l'on chauffe en agitant continuellement, jusqu'à solution de l'acétate, coloration en rouge et consistance de miel. Il se fait un grand dégagement de gaz, qui boursouffle la matière ; l'acide acétique, qui d'abord dissout l'acétate de cuivre, ne tarde pas à se volatiliser ; le miel se décompose en partie, et une portion de l'oxide de cuivre est réduite à l'état métallique ; c'est ce qui donne à la préparation sa couleur rouge, de sorte qu'elle ne consiste plus qu'en un mélange de miel caramélisé, de cuivre réduit, avec un peu d'acétate de cuivre et de vinaigre qui ont échappé à l'entière décomposition. Cette préparation attire l'humidité de l'air ; quelque temps après qu'elle a été obtenue, elle se sépare en deux couches qu'il faut mélanger au moment de s'en servir ; elle est surtout employée à l'extérieur dans la médecine vétérinaire.

Le Codex conseille pour la préparation de l'acétate de morphine, de délayer la morphine en poudre dans une petite quantité d'eau, d'ajouter la quantité d'acide acétique nécessaire pour la dissoudre, d'évaporer à une douce chaleur, de triturer la masse avec un pilon de verre chauffé, et de renfermer la poudre dans un flacon bien sec et parfaitement bouché M. Soubeiran remarque que l'évaporation de ce sel le change en un mélange de morphine, d'acétate neutre et d'acétate acide de morphine, mélange toujours incomplétement soluble. Il propose de réduire en poudre fine deux parties de morphine, d'ajouter une partie d'acide acétique du bois à 8°, et de triturer. Le mélange se prend en masse, on l'abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures, puis on réduit le tout en poudre et l'on conserve l'acétate de morphine dans un flacon après l'avoir séché à l air libre.

L'acétate de quinine s'obtient en traitant directement par l'acide acétique la quinine délayée dans un peu d'eau distillée. Ce sel cristallise facilement en aiguilles aplaties, soyeuses et nacrées.

La découverte de l'éther acétique, date de 1709, elle est due à Lauraguais. Schéele pensait qu'il n'était pas possible de produire cet éther sans le concours d'un acide minéral. Cependant, Pelletier conseillait, pour obtenir de l'éther acétique, de distiller un mélange d'acide acétique concentré et d'alcool, et de cohober le produit à plusieurs reprises. Toutefois une petite quantité d'acide sulfurique favorise singulièrement la production de cet éther.

Lé procédé indiqué par le Codex a été donné par M. Thénard ; il paraît être le plus souvent mis en usage, et présenter le plus d'avantages :

ÉTHER ACÉTIQUE.

Alcool à 86 cent.	100
Acide acétique concentré . . .	63
Acide sulfurique concentré. . .	17

On fait d'abord le mélange de l'alcool et de l'acide acétique, auquel ou ajoute ensuite l'acide sulfurique ; on introduit le tout dans une cornue de verre tubulée placée sur un bain de sable et munie d'une allonge et d'un récipient, qui doit être refroidi pendant tout le cours de l'opération. On chauffe doucement, et l'on distille jusqu'à ce qu'on ait obtenu cent vingt-cinq parties de produit. On ajoute à la liqueur distillée une petite quantité de carbonate de potasse de manière à saturer l'acide acétique libre qui aurait pu se trouver entraîné dans la distillation. On le laisse quelque temps en contact, puis on décante et on distille une seconde fois pour retirer environ cent parties d'éther.

On peut encore obtenir ce produit en distillant un mélange de :

Acétate de soude. . . .	5
Alcool à 86 cent. . . .	6
Acide sulfurique concentré. . .	4

En employant d'autres acétates, il faut varier convenablement les proportions d'alcool et d'acide sulfurique.

L'éther acétique dans cet état marque 23° à l'aréomètre ; il n'est pas chimiquement pur ; il contient encore beaucoup d'alcool.

Pour obtenir l'éther acétique pur, d'après M. Liebig, il faut, après avoir saturé par de la chaux l'acide acétique libre, y mélanger du chlorure de calcium et distiller au bain-marie. On enlève les dernières traces d'alcool en faisant digérer de nouveau l'éther sur du chlorure de calcium ; on le distille une seconde fois après l'avoir décanté.

En écrivant cette Monographie, nous avons bien pensé que nous ne faisions rien de nouveau ; mais nous croyons qu'il serait utile de grouper ainsi toutes les opinions, toutes les recherches dont les principaux corps de la chimie ont été l'objet, pour pouvoir, au besoin, en embrasser l'ensemble d'un seul coup d'œil. Nous avons fait tous nos efforts pour ne rien omettre d'important, pour ne rien oublier de ce qui a pu être publié sur l'acide acétique. Notre but serait atteint si notre exemple était suivi. Au reste, nous terminerons la longue série de citations, qui fait le fond de ce travail, par une dernière que nous empruntons à un de nos professeurs : « Les bons avis et les critiques « ne me manqueront sans doute pas ; je tâcherai de mettre à profit « et les uns et les autres. »

